



**Margarida Louro da  
Fonseca Pinho**

**Aplicabilidade do reactor MBBR no tratamento de  
efluentes vínicos**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários  obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Luís Manuel Guerreiro Alves Arroja, Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

## **o júri**

presidente

**Professora Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela**  
Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor António José Guerreiro Brito**  
Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho

**Professor Doutor Luís Manuel Guerreiro Alves Arroja (Orientador)**  
Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Gostaria de agradecer ao Professor Luís Arroja pela orientação prestada ao longo de todo o trabalho e, sobretudo, pelas oportunidades que me deu desde o primeiro instante.

À Professora Isabel Capela pelo apoio e disponibilidade prestados ao longo da fase de tratamento dos resultados obtidos.

À Alice, Maria, Ana Cláudia, Filipe e Cândida pelo espírito de grupo que criaram, pela boa disposição (e má! ☺), pelo que me ensinaram, pelo que me ajudaram, por estarem presentes e por serem meus amigos.

À Elisabete, Ana Paula Moreira, Daniela Sá Pinto, Carla Lopes e Carla Sousa pelo apoio prestado ao longo da realização do trabalho experimental.

Agradeço ao meu Pai por me ter contagiado desde sempre, ainda que de uma forma inconsciente, com esta paixão pelas “cousas” do vinho.

Aos meus Pais e ao Nuno pelo incentivo, paciência, interesse... e à Mia pelo colinho ☺

A todos os meus Amigos, continuem a existir...

## palavras-chave

*Moving bed biofilm reactor* (MBBR); efluentes vínicos, tratamento aeróbio, *tracer*

## resumo

O presente trabalho pretendeu analisar a aplicabilidade do reactor do tipo *Moving Bed Biofilm Reactor* (MBBR) no tratamento de efluentes vínicos.

A natureza dos efluentes provenientes das adegas depende da região e do tipo de vinho processado e, para além disso, a sua quantidade e a qualidade variam significativamente ao longo do ano.

Os principais objectivos deste trabalho foram analisar a aplicabilidade do reactor MBBR no tratamento de efluentes vínicos a operar com um tempo de reten o hidráulico de 24 horas, comparar o desempenho de reactores quando são utilizados meios de enchimento com características diferentes, comparar o desempenho de reactores com e sem recircula o de lamas e analisar o comportamento hidráulico deste tipo de reactores com e sem a presença de biomassa.

Foram realizados ensaios em cinco reactores   escala laboratorial, em que quatro deles tinham enchimento, dos quais dois operaram com recircula o de lamas e os outros dois sem recircula o. O quinto reactor simulou um reactor de lamas activadas convencional com recircula o de lamas. Utilizaram-se dois tipos de enchimento, o *Bioflow 9* e o *Bioflow 40*.

Os modelos de escoamento hidráulico dos diferentes reactores foram determinados recorrendo a ensaios de *tracer* com e sem a presença de biomassa. Os ensaios efectuados demonstraram que os reactores que possuem enchimento têm comportamentos hidráulicos idênticos, sendo ambos caracterizados por modelos de mistura perfeita com zonas mortas e a percentagem de zonas mortas diminui nos ensaios realizados com biomassa (35-36% de zonas mortas para 10-12% de zonas mortas), concluindo-se que o grau de mistura melhora com a existência de biomassa. O reactor de lamas activadas foi caracterizado, em ambos os ensaios, pelo modelo de mistura perfeita com zonas mortas e curto-circuito, havendo uma ligeira altera o dos parâmetros quando o reactor opera com biomassa (28% de zonas mortas, 9% de curto-circuito para 26% de zonas mortas e 10% de curto-circuito).

No presente estudo verificou-se que as condi es limite de opera o dos reactores foram alcançadas para um TRH de 24 h, 50% da altura do reactor com enchimento *Bioflow 9* e o  $CQO_{\text{alimenta o}} = 8000 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $8,0 \text{ kgCQO.m}^{-3}.d^{-1}$ ). Nestas condi es o efluente tratado apresentou um  $CQO_{\text{solúvel}} = 1500 \text{ mg.L}^{-1}$  correspondente a uma percentagem de remo o de CQO de 81%.

Verificou-se também que para todos os reactores e em todas as condi es operatórias testadas até   carga orgânica  $6,5 \text{ kgCQO.m}^{-3}.d^{-1}$ , a percentagem de remo o de CQO foi superior a 90%. Os resultados mais elevados registaram-se na carga  $6,0 \text{ kgCQO.m}^{-3}.d^{-1}$ , com valores próximos de 98%. Os valores de  $CQO_{\text{solúvel}}$  do efluente tratado nos diferentes reactores não ultrapassaram os  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  até   carga  $6,0 \text{ kgCQO.m}^{-3}.d^{-1}$ , verificando-se um aumento significativo em cargas superiores.

Concluiu-se que a recircula o de biomassa suspensa não exerce efeitos positivos na eficiência dos reactores, no entanto durante o período de arranque diminui significativamente o tempo de estabiliza o dos mesmos.

## keywords

Moving bed biofilm reactor, winery wastewater, aerobic treatment, tracer

## abstract

The present study intended to evaluate the applicability of a MBBR reactor for the treatment of winery wastewaters.

The wastewater originated in wine cellars strongly depends on the region and the type of wine processed and also its quantity and quality changes substantially during the year.

The aims of this experimental study were to analyse the applicability of a MBBR reactor for the winery wastewater treatment operating with a hydraulic retention time of 24 hours, to compare the performance of reactors when different packing bed materials were used, to compare the performance of reactors with and without sludge recycling, and finally to examine the hydraulic behaviour of each reactor with and without biomass.

Experiments were conducted with five lab-scale reactors where four had packing material, two operating with sludge recycling, two without it and a fifth reactor simulated a conventional activated sludge system. Two types of carrier elements were used, the *Bioflow 9* and the *Bioflow 40*.

The hydraulic flow models for the five reactors were determined recouring to experimental studies with tracer elements in the presence and in the absence of biomass.

Tracer studies demonstrated that the reactors filled with carrier elements had identical flow models and behaved as complete mixing reactors with dead spaces. The fraction of dead spaces decreases in experiments with biomass (35-36% of dead spaces to 10-12% of dead spaces), concluding that the degree of mixture improves in the presence of biomass. The activated sludge flow model was characterized, in both cases, as complete mixing reactor with dead spaces and short-circuiting with a slightly difference on the parameters in the presence of biomass (28% of dead spaces, 9% of short-circuiting to 26% of dead spaces and 10% of short-circuiting).

In the present study it was verified that the limit operation conditions of the reactors were reached for a HRT of 24 h, 50% of the reactor volume packed with *Bioflow 9* and a  $COD_{feed} = 8000 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $8,0 \text{ kgCOD.m}^{-3}.d^{-1}$ ). At this operational conditions the treated wastewater had a  $COD_{soluble} = 1500 \text{ mg.L}^{-1}$  corresponding to a COD removal rate of 81 %.

It was also verified that for all the reactors and in all the operation conditions up to the organic load applied of  $6,5 \text{ kgCOD.m}^{-3}.d^{-1}$ , the COD removal rate was higher than 90%. The highest results were obtained at an organic load of  $6,0 \text{ kgCOD.m}^{-3}.d^{-1}$  with values near 98%.

The COD soluble values of the treated winery wastewater in the different reactors didn't exceed  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  up to an organic load of  $6,0 \text{ kgCOD.m}^{-3}.d^{-1}$ , and for higher loads a significant increase was verified.

The sludge recycling doesn't affect in a positive way the efficiency of the reactors, although during the start-up phase the reduction of the stabilization time was significant.

Universidade de Aveiro

---

# ÍNDICE

Índice.....	I
Índice de Figuras.....	III
Índice de Quadros .....	VII
<b>Capítulo 1 Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Breve história do vinho em Portugal.....	3
1.2 A Região Demarcada do Douro.....	7
1.3 A poluição vinícola.....	9
1.3.1 Processo de vinificação e respectivas fontes de poluição .....	10
1.3.2 Caracterização do efluente vínico .....	15
<b>Capítulo 2 Tratamento de efluentes vínicos .....</b>	<b>17</b>
2.1 Técnicas de tratamento para os efluentes vínicos.....	19
2.1.1 Tratamento preliminar .....	19
2.1.2 Tratamento físico-químico .....	19
2.1.3 Tratamento biológico.....	20
2.2 Tecnologia <i>Moving Bed Biofilm Reactor</i> – Estado da arte .....	31
2.2.1 Tratamento de efluentes de indústrias de lacticínios (Andreottola G. et al., 2004) ...	34
2.2.2 Tratamento de efluentes de indústrias de pasta de papel (Sigrun J. et al., 2002).....	36
2.2.3 Tratamento secundário de efluentes domésticos (Rusten et al., 1998) .....	37
2.2.4 Tratamento de efluentes provenientes de fábricas de produção de papel de jornal (Broch-Due et al., 1997) .....	38
2.2.5 Tratamento de efluentes vínicos (Bartra E. et al., 1998).....	41
<b>Capítulo 3 Metodologia.....</b>	<b>43</b>
3.1 Descrição do esquema laboratorial.....	45
3.2 Condições de arranque e operação dos reactores.....	47
3.3 Monitorização da operação dos reactores .....	48
3.4 Fases do trabalho experimental.....	49

<b>Capítulo 4</b>	<b>Ensaaios de <i>Tracer</i> e Modelização Hidráulica .....</b>	<b>51</b>
4.1	Introdução .....	53
4.2	Funções de Distribuição de Tempos de Residência.....	54
4.3	Modelo Combinado .....	55
4.4	Apresentação dos resultados obtidos .....	58
4.4.1	Ensaaios sem biomassa.....	59
4.4.2	Ensaaios com biomassa.....	67
4.5	Discusso dos resultados obtidos .....	75
<b>Capítulo 5</b>	<b>Desempenho dos reactores MBBR laboratoriais .....</b>	<b>77</b>
5.1	Introdução .....	79
5.2	Análise evolutiva.....	79
5.3	Análise aos valores de Estado Estacionário .....	86
5.4	Discusso dos resultados obtidos .....	90
<b>Capítulo 6</b>	<b>Concluses.....</b>	<b>95</b>
	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>99</b>

Universidade de Aveiro

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Consumo diário de água na Adega de maior dimensão (adaptado de Pirra A. et al., 2004a).....	13
Figura 1.2 – Consumo diário de água na Adega de dimensão média (adaptado de Pirra A. et al., 2004a).....	14
Figura 1.3 – Consumo diário de água na Adega de menor dimensão (adaptado de Pirra A. et al., 2004a).....	14
Figura 2.1 – Características dos processos biológicos e soluções técnicas para os alcançar (Lazarova & Manem, 1994). ....	31
Figura 2.2 - Classificação dos processos biológicos avançados como função do estado da biomassa (Lazarova & Manem, 1994).....	32
Figura 2.3– Esquema da planta piloto.....	35
Figura 2.4 – Esquema laboratorial. ....	36
Figura 2.5 – Esquema simplificado do MBBR/SCR  escala piloto. (WAS – <i>Waste Activated Sludge</i> ; RAS – <i>Return Activated Sludge</i> ). ....	38
Figura 2.6 – Unidade piloto. ....	39
Figura 3.1 - Enchimento <i>Bioflow 9</i> e enchimento <i>Bioflow 40</i> respectivamente.....	46
Figura 3.2 – Esquema da instalação laboratorial.....	46
Figura 4.1 – Funções de distribuição de idades em reactores ideais.....	55
Figura 4.2 – Diagrama de fluxos do modelo de mistura perfeita com zonas mortas.....	56
Figura 4.3 – Diagrama de fluxos do modelo de mistura perfeita com curto-circuito. ....	57
Figura 4.4 – Diagrama de fluxos do modelo de mistura perfeita com zonas mortas e curto-circuito. ....	57
Figura 4.5 – Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor MBBR 1 no ensaio sem biomassa.....	59



Figura 4.6 – Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor MBBR 2 no ensaio sem biomassa.....	59
Figura 4.7 – Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor LA no ensaio sem biomassa. ....	60
Figura 4.8 - Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor MBBR 4 no ensaio sem biomassa.....	60
Figura 4.9 - Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor MBBR 5 no ensaio sem biomassa.....	60
Figura 4.10 – Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 1 no ensaio sem biomassa. ....	62
Figura 4.11 – Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 2 no ensaio sem biomassa. ....	63
Figura 4.12 – Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor LA no ensaio sem biomassa. ....	64
Figura 4.13 - Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 4 no ensaio sem biomassa. ....	65
Figura 4.14 - Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 5 no ensaio sem biomassa. ....	66
Figura 4.15 – Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor MBBR 1 no ensaio com biomassa. ....	67
Figura 4.16 – Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor MBBR 2 no ensaio com biomassa. ....	68
Figura 4.17 – Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor LA no ensaio com biomassa. ....	68
Figura 4.18 – Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional para o reactor MBBR 4 no ensaio com biomassa. ....	68
Figura 4.19 – Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional para o reactor MBBR 5 no ensaio com biomassa. ....	69
Figura 4.20 – Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 1 no ensaio com biomassa. ....	70

Figura 4.21 – Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 2 no ensaio com  
Universidade de Aveiro

---

biomassa. ....	71
Figura 4.22 – Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor LA no ensaio com biomassa. .....	72
Figura 4.23 - Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 4 no ensaio com biomassa. ....	73
Figura 4.24 – Gráficos relativos aos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 5 no ensaio com biomassa.....	74
Figura 5.1 – Variação do CQO solúvel  entrada e saída do reactor MBBR 1 em função do tempo de operação. ....	81
Figura 5.2 – Variação do CQO solúvel  entrada e saída do reactor MBBR 2 em função do tempo de operação. ....	81
Figura 5.3 – Variação do CQO solúvel  entrada e saída do reactor LA em função do tempo de operação.....	82
Figura 5.4 – Variação do CQO solúvel  entrada e saída do reactor MBBR 4 em função do tempo de operação. ....	82
Figura 5.5 - Variação do CQO solúvel  entrada e saída do reactor MBBR 5 em função do tempo de operação. ....	82
Figura 5.6 - Variação do CQO solúvel  entrada e saída de cada reactor nas cargas de arranque.	84
Figura 5.7 - Variação do CQO solúvel  entrada e saída de cada reactor nas cargas intermdias..	84
Figura 5.8 - Variação do CQO solúvel  entrada e saída de cada reactor nas cargas finais do ensaio. ....	85
Figura 5.9 – Valores da percentagem de remoção de CQO para os cinco reactores, nas diferentes condições operatórias. ....	86
Figura 5.10 - Valores do CQO solúvel do efluente para os cinco reactores, nas diferentes condições operatórias. ....	87
Figura 5.11 - Valores do CBO <sub>5</sub> solúvel do efluente para os cinco reactores, nas diferentes condições operatórias. ....	88



Universidade de Aveiro

---

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1.1 – Situação vitivinícola de Portugal ( <a href="http://www.ivv.min-agricultura.pt">www.ivv.min-agricultura.pt</a> ). .....	7
Quadro 1.2– Cronograma das diferentes etapas do processo de vinificação (Duarte E.A., 1998). .....	10
Quadro 1.3 – Compilação das características dos efluentes vínicos produzidos em época alta e em época baixa (Pirra A., 2003; Kalyuzhnyi S. V. et al., 1998; Jourjon et al., 1998; Duarte E. A. et al., 1998). .....	15
Quadro 3.1 – Dimensões das unidades laboratoriais.....	45
Quadro 3.2 – Condições operacionais a aplicar aos reactores aeróbios.....	47
Quadro 3.3 – Caracterização do efluente vínico.....	48
Quadro 3.4 – Composição da alimentação dos reactores. ....	48
Quadro 4.1 – Expressões analíticas aplicadas aos resultados experimentais dos ensaios realizados. .....	61
Quadro 4.2 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 1 sem biomassa. ....	62
Quadro 4.3 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 2 sem biomassa. ....	63
Quadro 4.4 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor LA sem biomassa. ....	64
Quadro 4.5 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 4 sem biomassa. ....	65
Quadro 4.6 – Parâmetros dos modelos utilizados nos ensaios com o MBBR 5 sem biomassa. ....	66
Quadro 4.7 – Expressões analíticas aplicadas aos resultados experimentais dos ensaios com biomassa realizados.....	69
Quadro 4.8 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 1 com biomassa.....	70
Quadro 4.9 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 2 com biomassa.....	71
Quadro 4.10 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor LA com biomassa. ....	72
Quadro 4.11 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 4 com biomassa.....	73
Quadro 4.12 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 5 com biomassa.....	74

Quadro 4.13 – Comparação dos melhores resultados obtidos para cada ensaio.....	75
Quadro 5.1 – Tempo de operação de cada um dos reactores em cada carga orgânica aplicada. ...	80
Quadro 5.2 – Quociente $CBO_5/CQO$ da alimentação e efluente para os três reactores em cada estado estacionário. ....	88

## Capítulo 1 Introdução

“...porque o vinho tomado com moderação conforta os corpos, alegra o coração, sara as enfermidades, dá bom nutrimento ao corpo, recupera a saúde perdida, mantém o calor natural...”

(Vicencio Alarte, 1712)



Universidade de Aveiro

---

## 1.1 Breve história do vinho em Portugal

Desde os tempos mais remotos que o vinho tem vindo a desempenhar um papel de relevo em quase todas as civilizações. Repleto de simbologia, impregnado de religiosidade e de misticismo, o vinho surge desde muito cedo na nossa literatura, tornando-se fonte de lendas e inspiração de mitos ([www.e-mercatura.net](http://www.e-mercatura.net)).

Pelos estuários do Guadiana, do Sado, do Tejo e do Mondego, os Fenícios terão introduzido o vinho no nosso território 600 anos a.C.. Mas é com a Romanização que a cultura da vinha se torna regular e constante. Na Idade Média os monges Cistercienses promoveram a expansão desta cultura no nosso país. No início do século XXI estão legalmente consagradas trinta e duas regiões vitivinícolas, do Minho ao Algarve e da Madeira aos Açores (Mattoso J., 1992, 1º vol.).

A ocupação Romana decorre na Península Ibérica a partir de 218 a.C. e vem alterar os modos de vida dos residentes. A cultura do trigo, da vinha e da oliveira intensificam-se de Sul para Norte do território que corresponde hoje ao nosso país. Uma aldeia próxima da Vidigueira chamada S. Cucufate é um dos testemunhos mais evidentes e monumentais da romanização com vestígios da actividade agrícola então desenvolvida, incluindo um lagar de granito onde foram recolhidas grainhas de uvas. O imaginário popular da região pretende que a vinha foi introduzida em Portugal pela Vidigueira, invocando-se em favor desta tese a “natural” evolução etimológica da palavra “vide” para “vidigueira”. Os Romanos legaram-nos muitas das bases da viticultura moderna e as exigências quanto à classificação e apreciação das colheitas (Salvador A., 2003).

A fundação de Portugal em 1143 por D. Afonso Henriques e a conquista da totalidade do território português aos Mouros, em 1249, permitiu que se instalassem Ordens religiosas, militares e monásticas, com destaque para os Templários, Hospitalários, Santiago da Espada e Cister, que povoaram e arrotearam extensas regiões, tornando-se activos centros de colonização agrícola, alargando-se, deste modo, as áreas do cultivo da vinha. O vinho passou então a fazer parte da dieta do Homem medieval, começando a ter algum significado nos rendimentos dos senhores feudais. Por outro lado, muita da importância do vinho provinha



do papel que desempenhava em cerimónias religiosas. Daí o interesse dos clérigos, igrejas e mosteiros, então em posição dominante, pela cultura da vinha ([www.e-mercatura.net](http://www.e-mercatura.net)).

No século XIV registou-se uma quebra da produção cerealífera em benefício do aumento das produções de vinho e azeite. Nos dois séculos seguintes assiste-se à preferência do cultivo da vinha e do olival, porque exigiam menos mão-de-obra que os cereais e, consequentemente proporcionavam maiores proventos aos senhores da terra. Durante este período, a produção de cereais manteve-se estacionária ou decresceu, provocando uma cíclica escassez no mercado, que determinaria ao longo dos séculos a importação de trigo para satisfazer as necessidades do país (Salvador A., 2003).

É durante o período dos Descobrimentos Portugueses (séculos XV e XVI) que as exportações de vinho começam a assumir um papel de relevo entre as exportações portuguesas. As frotas que transportavam vinho e outros produtos para o Brasil carregavam na volta ouro, diamantes, açúcar, tabaco, couros e madeiras. No entanto, a Inglaterra era o nosso maior cliente, absorvendo mais de 90% das respectivas exportações ([www.e-mercatura.net](http://www.e-mercatura.net)).

Em 27 de Dezembro de 1703 é assinado um tratado entre Portugal e Inglaterra, chamado Tratado de Methwen, em que Portugal ficou obrigado a abrir o seu mercado à importação de lã inglesa, tendo como contrapartida a exportação facilitada dos seus vinhos para Inglaterra. Este tratado contribuiu para a afirmação da produção vinícola em Portugal, embora tenha facilitado também a destruição da incipiente indústria de lanifícios nacional. Este tratado vigorou até 1836 (<http://historiaaberta.com.sapo.pt>).

Nos finais do Século XVIII, o vinho do Porto constituía cerca de metade das nossas exportações metropolitanas e cobria praticamente todas as importações de produtos alimentares. Quanto aos restantes vinhos Portugueses, eles não tiveram expressão significativa no comércio externo até ao início do Século XIX. Com efeito em 1789 exportaram-se 2067 contos de reis de vinho e importaram-se 2385 contos de lanifícios, sendo que os vinhos exportados representavam cerca de 60% do valor das exportações de “produtos do reino” (Martins C. A., 1990).

Durante o Século XVIII, a viticultura, tal como outros aspectos da vida nacional, sofreu uma forte influência do Marquês de Pombal (1699-1782), tendo uma das suas medidas enquanto ministro do Reino sido a criação da Companhia Geral da Agricultura das Vinhas e do Alto

## Universidade de Aveiro

Douro em 1756. O objectivo da fundação desta companhia era o de limitar a preponderância dos ingleses no comércio dos vinhos do Alto Douro e resolver a crise por que então passava aquela região. A esta companhia cabia determinar o preço dos vinhos, fiscalizar e classificar a sua qualidade, regular a produção e o comércio. Em 1777, com a queda do Marquês de Pombal, D. Maria I retira alguns privilégios à companhia, nomeadamente a exclusividade do mercado no Brasil. Em 1852 foi extinta a companhia, tendo sido substituída pela Comissão Reguladora da Agricultura e Comércio dos Vinhos do Alto Douro (Salvador A., 2003).

O Século XIX foi um período negro para a vitivinicultura. O aparecimento sucessivo do oídio, da filoxera e do míldio destruiu quase totalmente os vinhedos portugueses, de que os “mortórios”, ainda hoje visíveis no Douro, são um testemunho histórico dramático.

A partir de 1840 manifesta-se o oídio, que dizima as cepas, sobretudo entre 1850 e 1860. Em 1871 a praga da filoxera (insecto hermafrodita que se alimenta do suco das raízes de algumas plantas incluindo a vinha), que apareceu inicialmente na região do Douro em 1865, rapidamente se espalha por todo o país, devastando a maior parte das regiões vinícolas. Colares foi a única excepção, porque este insecto não se desenvolve em regiões arenosas, onde as vinhas se cultivam ainda nos tempos actuais ([www.e-mercatura.net](http://www.e-mercatura.net)). A luta antifilóxerica envolveu o Estado e os viticultores, que recuperaram as vinhas doentes e plantaram novos vinhedos a partir de bacelos americanos posteriormente enxertados. Na década de 80 do século XIX também o míldio afecta a viticultura nacional. A eficácia do enxofre em pó para combater o oídio e da calda bordalesa no ataque do míldio atenuaram os prejuízos causados por aquelas infecções (Salvador A., 2003).

Com os apoios à replantação dos vinhedos destruídos pelas sucessivas pragas, modernizou-se a viticultura, aumentou a área da vinha e a consequente produção de vinho que, em 1900, se cifraria em 5 milhões de hectolitros/ano. No início do século XX, a vinha estendia-se por 313 mil hectares, correspondentes a 6,1% da área cultivada do continente (Martins C. A., 1990).

Na passagem do século XIX para o século XX a economia portuguesa continuava assente na agricultura, actividade em que sobressaíam três produtos essenciais, o vinho, a cortiça e a fruta, mas nesta época o negócio do vinho sentiu muitas dificuldades. Em 1900, durante a realização do 2º Congresso Vinícola Nacional, a Real Associação Central da Agricultura Portuguesa reclama do governo medidas contra a crise instalada, tendo o agrónomo

Cincinnato da Costa sido um dos mais empenhados organizadores desta iniciativa (Salvador A., 2003).

O início do século XX fica também marcado pela Exposição Universal de Paris, inaugurada em 1900. Portugal participou activamente neste evento, tendo dedicado especial atenção à agricultura. Destaca-se aqui, mais uma vez, a obra fundamental do agrónomo Cincinnato da Costa “*Le Portugal Vinicole*”, editada especificamente para esta exposição ([www.e-mercatura.net](http://www.e-mercatura.net)). Nesta publicação, o autor divide os vinhos portugueses em cinco tipos: os generosos e licorosos, os vinhos de mesa, os vinhos de lote (exportados para França), os vinhos espumantes e, por fim, os vinhos destinados à destilação para aguardente. No seguimento das suas observações, este agrónomo divide o país em 13 regiões distintas associando a cada uma as respectivas castas nobres (Salvador A., 2003).

As bases legais do corporativismo são lançadas por Oliveira Salazar (1889-1970) a partir de 1933 e vão moldar de forma expressiva o funcionamento do sector vitivinícola, culminando em 1937 com a criação da Junta Nacional do Vinho (JNV). Este organismo veio transformar-se no principal instrumento de regulação e disciplina pública do sector do vinho, excluindo o Vinho do Porto. A adesão à Comunidade Económica Europeia em 1986, provocou a extinção da JNV (D.L. n.º 304/86 de 22 de Setembro), tendo sido substituída pelo Instituto da Vinha e do Vinho. A esta mudança apenas continua a resistir a Casa do Douro, o último baluarte, em ruínas, do corporativismo salazarista (Salvador A., 2003).

Com a adesão à Comunidade Europeia surge uma nova perspectiva na economia portuguesa e, conseqüentemente, na viticultura. O conceito de Denominação de Origem foi harmonizado com a legislação comunitária e foi criada a classificação de Vinho Regional, para os vinhos de mesa com indicação geográfica, reforçando-se a política de qualidade para os vinhos portugueses. Com objectivos de gestão das Denominações de Origem e dos Vinhos Regionais, de aplicação, vigilância e cumprimento da respectiva regulamentação, foram constituídas Comissões Vitivinícolas Regionais (associações interprofissionais regidas por estatutos próprios), que têm um papel fundamental na preservação da qualidade e do prestígio dos vinhos portugueses ([www.e-mercatura.net](http://www.e-mercatura.net)).

Em consequência da diversificação produtiva e da industrialização, o vinho do Porto e os vinhos em geral representam apenas 3 a 5% do nosso comércio externo, embora se mantenham como produtos permanentes e de valor significativo na balança comercial (Martins C. A., 1990). O Quadro 1.1 apresenta a situação vitivinícola actual em Portugal.

---

Universidade de Aveiro

---

Quadro 1.1 – Situação vitivinícola de Portugal ([www.ivv.min-agricultura.pt](http://www.ivv.min-agricultura.pt)).

---

Área total de vinha: 240 056 *ha* (corresponde a cerca de 8% da área total destinada a agricultura)

---

Produção de vinho em 2004: 7 340 000 *hl*, dos quais 3 179 000 *hl* correspondem a VQPRD (vinho de qualidade produzido em região determinada), 1 661 000 *hl* a Vinho Regional e 2 500 000 *hl* a Vinho de mesa

---

Previsão da Produção de vinho em 2005: 7 483 000 *hl*, dos quais 3 287 000 *hl* correspondem a VQPRD, 1 569 000 *hl* a Vinho Regional e 2 627 000 *hl* a Vinho de mesa.

---

31 regiões vitivinícolas com denominação de origem no Continente, Madeira e Açores

---

9 regiões para vinhos regionais

---

56% da produção são de vinho tinto e 44% correspondem à produção de vinho branco

---

## 1.2 A Região Demarcada do Douro

Dadas as condições geográficas seria pouco natural fazer vinho na Região do Douro, naquelas encostas de xisto, com aquele clima e naquelas circunstâncias geográficas. Mas faz-se, porque houve um “feliz encontro”, como alguém disse, entre o mercado, por um lado, e os lavradores do Douro por outro. Quando começou este encontro, algures no século XVII ou talvez um pouco antes, nem o que os Ingleses procuravam era o que viria a ser o vinho do Porto, nem o vinho do Porto era o que então produziam os lavradores do Douro. Foram décadas, foram séculos de trabalho em conjunto, de entendimentos e rivalidades, de comunidade de interesses e de conflitos, que acabaram por criar o produto que hoje se conhece e cuja evolução não está terminada, nem talvez termine nunca (Martins C. A., 1990).

A Região Demarcada do Douro, RDD, considerada a região demarcada de produção de vinhos mais antiga do mundo (desde 1765) fica situada no nordeste de Portugal, na bacia

hidrográfica do Douro, rodeada de montanhas que lhe dão características climáticas particulares, estende-se por uma área total de cerca de 250 000 *ha*, englobando 24 municípios.

A vinha ocupa na região uma área efectiva de 15,4% da área total. A área de vinha é trabalhada por aproximadamente 33 000 viticultores, possuindo cada um deles em média, cerca de 1 hectare de vinha. São os pequenos produtores que têm um grande peso na produção de Vinho do Porto ([www.ivdp.pt](http://www.ivdp.pt)).

Em 2004 a produção total de vinho foi de 1 726 000 *hl*, ou seja, 23,5% do total da produção Nacional nesse ano ([www.ivv.min-agricultura.pt](http://www.ivv.min-agricultura.pt)).

Para a instalação da vinha na região recorreu-se a técnicas de armação do terreno em socalcos nas zonas de maiores declives. O papel desempenhado pelo Homem foi fundamental na criação dos socalcos, que são uma característica de toda a região. Antes da crise filoxérica (1862) as plantações eram feitas em pequenos terraços irregulares com 1 a 2 filas de videiras, suportados por paredes de pedra. Os socalcos eram rasgados nas encostas, de baixo para cima, as paredes eram construídas com as pedras tiradas do terreno e a sua altura dependia da inclinação da parcela. Estes pequenos terraços foram posteriormente abandonados e constituem hoje os designados “mortórios”. Após a crise da Filoxera foram feitos novos terraços mais largos e inclinados que permitem maior densidade de plantação. No final dos anos 60 surgiram na região os patamares horizontais com taludes em terra, com uma a duas linhas de videiras e densidades de plantação baixas. Mais recentemente, e como alternativa aos patamares, aparecem as vinhas plantadas segundo a inclinação do terreno (vinhas ao alto). Este tipo de plantação tem a vantagem de poder ser trabalhado mecanicamente, reduzindo a mão-de-obra necessária e também o tempo de trabalho dispendido ([www.ivdp.pt](http://www.ivdp.pt)).

A grande diversidade de castas existentes no Douro, adaptáveis a diferentes climas, demonstra as condições óptimas para a cultura da vinha que aí existem. O encepamento da região, assim como o de todas as regiões demarcadas, está regulamentado através de Decreto-Lei, que especifica as castas autorizadas e a respectiva percentagem. Actualmente, nas novas plantações tem-se optado por um número mais reduzido de castas, eleitas pelas suas características particulares. Nas castas tintas destacam-se a Tinta Amarela, Tinta Barroca, Tinta Roriz, Touriga Francesa, Touriga Nacional e Tinto Cão; as castas brancas predominantes são a Malvasia Fina, Viosinho, Donzelinho e Gouveio ([www.ivdp.pt](http://www.ivdp.pt)).

## Universidade de Aveiro

Relativamente à produtividade, a região não se caracteriza por ter castas muito produtivas, até porque o rendimento máximo permitido é de 55 *hl/ha* (cerca de 7 500 *kg/ha*), sendo a produtividade média de cerca de 30 *hl/ha* ([www.ivdp.pt](http://www.ivdp.pt)).

Em 2000, o vinho do Porto representou 19% das exportações agrícolas, e nesse mesmo ano foram exportados cerca de 1 000 *hl* de vinho, sendo a França o principal destino, absorvendo 30% do total de vendas. A França, seguida da Bélgica, Holanda, Reino Unido, Alemanha, Dinamarca e Estados Unidos da América, são os países que mais consomem o vinho produzido nas encostas durienses. Na última década as exportações de vinho do Porto subiram 18% ([www.ivdp.pt](http://www.ivdp.pt)).

No ano de 2001 parte da RDD foi classificada pela UNESCO como património Mundial da Humanidade. Dos 48 000 *ha* ocupados por vinha, apenas 24 000 *ha* foram contemplados. Contudo a zona definida é representativa da diversidade do Douro, uma vez que inclui o espaço do Baixo Corgo, do Cima Corgo e do Douro Superior. A restante área da Região Demarcada foi classificada como “zona tampão”, onde estão integradas as aldeias vinhateiras.

Pelo facto de ser uma paisagem classificada como património Mundial, é necessário promover a requalificação e a valorização das áreas agrícolas, bem como evitar o aparecimento de impactos negativos causados no meio ambiente pelas empresas produtoras de vinho, ou outro tipo de indústria da região.

## **1.3 A poluição vinícola**

As actividades relacionadas com a produção de vinho constituem um sector de relevante importância em Portugal, dado terem uma influência significativa em termos económicos e culturais, tal como foi anteriormente referido, mas constituem igualmente um factor de preocupação dado os impactos ambientais negativos no ambiente, nomeadamente devido aos resíduos sólidos e efluentes líquidos produzidos.

### 1.3.1 Processo de vinificação e respectivas fontes de poluição

À escala industrial, a produção de vinho é acompanhada pela geração de resíduos sólidos e efluentes líquidos, originados sazonalmente, apresentando o seu pico de produção na altura das vindimas no mês de Setembro. Os efluentes vinícolas podem variar significativamente em termos da sua carga poluente e hidráulica ao longo do ano, em função do período de funcionamento (vindimas, trasfegas, engarrafamento), do tipo de vinho (tinto, branco, espumante ou especial) e dos métodos empregues para a sua produção.

Estudos realizados anteriormente estimam que uma adega produz cerca de 1,3 a 1,5 *kg* de resíduos por cada litro de vinho produzido, sendo aproximadamente 75% de efluentes vínicos (EVs), 25% de subprodutos de vinificação e 1% de resíduos sólidos (Airoldi G. et al., 2004).

O Quadro 1.2 resume os diversos passos do processo que são responsáveis pelo aparecimento de efluentes e a duração dos mesmos.

Quadro 1.2– Cronograma das diferentes etapas do processo de vinificação (Duarte E.A. et al., 1998).

	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Vindimas									■	■		
1ª Trásfega											■	
2ª Trásfega		■										
3ª Trásfega				■								
Filtração					■	■						
Engarrafamento				■			■	■				

O processo de vinificação consiste nos seguintes passos:

#### (1) Recepção das uvas

As uvas são recepcionadas no tegão da adega, são pesadas, separadas e após ser analisado o seu grau baumé, grau alcoólico e qualidade sanitária, passam para um esmagador onde são esmagadas e para um desengaçador, onde é efectuado um desengace parcial ou total. De acordo com a proveniência e a qualidade das castas, as uvas são conduzidas para os tradicionais lagares de granito ou para cubas em inox ([www.dourowine.com](http://www.dourowine.com)). A recepção das uvas realiza-se durante toda a época das vindimas.

## Universidade de Aveiro

Nesta fase do processo, os resíduos produzidos são as folhas e o engaço, bem como o efluente originado com a lavagem das máquinas e do chão da adega (Vlyssides A. G. et al., 2005).

### (2) Fermentação e Maceração

A fermentação é um processo bioquímico pelo qual leveduras convertem o açúcar (glicose, frutose) em álcool e gás carbónico, ou seja, o suco de uva é transformado em vinho. Durante a fermentação ocorre também a maceração que consiste no contacto permanente das peles e grainhas da uva com o vinho, onde o álcool age como um solvente para extrair a cor, taninos e aroma. A fermentação geralmente tem a duração de 15 dias, à excepção da produção de vinho do Porto, na qual é interrompida ao fim de 3 a 4 dias para adição da aguardente vínica (77% vol.).

Não há produção de qualquer tipo de efluente ou resíduo nesta fase do processo.

### (3) Prensagem

Após a saída da chamada lágrima do mosto, nas cubas de inox e nos lagares tradicionais ficam retidas as massas sólidas, que são conduzidas por meio de bombagem para as prensas, onde são submetidas a vários ciclos de prensagem para extracção dos compostos tânicos e fenólicos, necessários para completar o vinho de lágrima ([www.dourowine.com](http://www.dourowine.com)).

O efluente produzido nesta etapa é proveniente da lavagem dos tanques, da pré-lavagem dos tanques de estabilização, da limpeza da prensa e de eventuais perdas de vinho durante o processo de decantação (Vlyssides A. G. et al., 2005).

### (4) Trásfegas

As trásfegas têm o objectivo de separar o vinho limpo das borras depositadas, proporcionar o arejamento dos vinhos e melhorar a sua qualidade. Geralmente são realizadas três trásfegas anuais quer para vinhos tintos como para vinhos brancos, sendo a primeira das quais realizada ainda dentro do período de vinificação.



Nestas etapas o efluente produzido tem origem na lavagem dos tanques, sendo constituído por água e borras. Na altura das trasfegas podem ser atingidos níveis poluentes bastante elevados.

#### (5) Clarificação

Por si só a trasfega elimina as partículas mais pesadas e insolúveis, mas não remove a matéria, por inércia instável, que se encontra em solução e que poderá precipitar depois de o vinho ser engarrafado. Assim procura-se remover os tártaros e a matéria corante refrigerando-se o vinho durante cerca de uma semana a temperaturas na ordem dos 8°C, tornando o vinho mais límpido e cristalino.

O processo de filtração tem como objectivo melhorar a qualidade do vinho, sendo efectuado com um filtro de terras de diatomáceas. A terra de diatomácea é um pó inerte, proveniente de algas diatomáceas fossilizadas, que possui dióxido de sílica como principal constituinte. Esta etapa tem uma duração de cerca de dez dias.

Os efluentes produzidos nesta etapa são provenientes da lavagem dos tanques, da pré-lavagem dos tanques de armazenamento, da limpeza dos filtros, da lavagem de bombas de trasfega do vinho, da lavagem dos armazéns e também de possíveis perdas de vinho durante a filtração. O filtro de terras é um resíduo sólido, sendo geralmente vendido como fertilizante, podendo no entanto também ser descarregado com o efluente líquido, conferindo a este último uma carga orgânica extremamente elevada (Vlyssides A. G. et al., 2005).

#### (6) Engarrafamento

O engarrafamento do vinho tem geralmente a duração de um semestre, sendo iniciado por volta do mês de Março.

O efluente gerado durante este processo é originado na lavagem das cubas, de garrafas, das máquinas de engarrafamento e dos armazéns.

De um modo geral pode afirmar-se que a indústria vitivinícola é caracterizada por elevados consumos de água principalmente na lavagem dos equipamentos e cubas durante o período de vinificação. Estes consumos chegam a atingir os 4 litros de água por litro de vinho produzido,

## Universidade de Aveiro

variando com a dimensão da adega, com os processos e tecnologias empregues e com as regiões consideradas (Pirra A. et al., 2003). Por outro lado, a maioria dos autores considera que o volume de efluentes é sensivelmente equivalente ao volume de água consumido na adega (Jourjon F. et al., 2001). Assim, a forma mais expedita de obter uma caracterização quantitativa da produção de efluentes líquidos numa adega é através da instalação de contadores de água.

Estudos realizados por Pirra (Pirra A. et al., 2004a) em três adegas com dimensões distintas, situadas na RDD permitiram tirar conclusões sobre a relação entre a sazonalidade na produção de vinho e a quantidade de efluente líquido gerado, bem como a relação entre quantidade de efluente líquido produzido e dimensão da adega.

Os gráficos das Figuras 1.1 a 1.3 apresentam a evolução do consumo diário de água para três adegas distintas nas campanhas de 2001 a 2003.

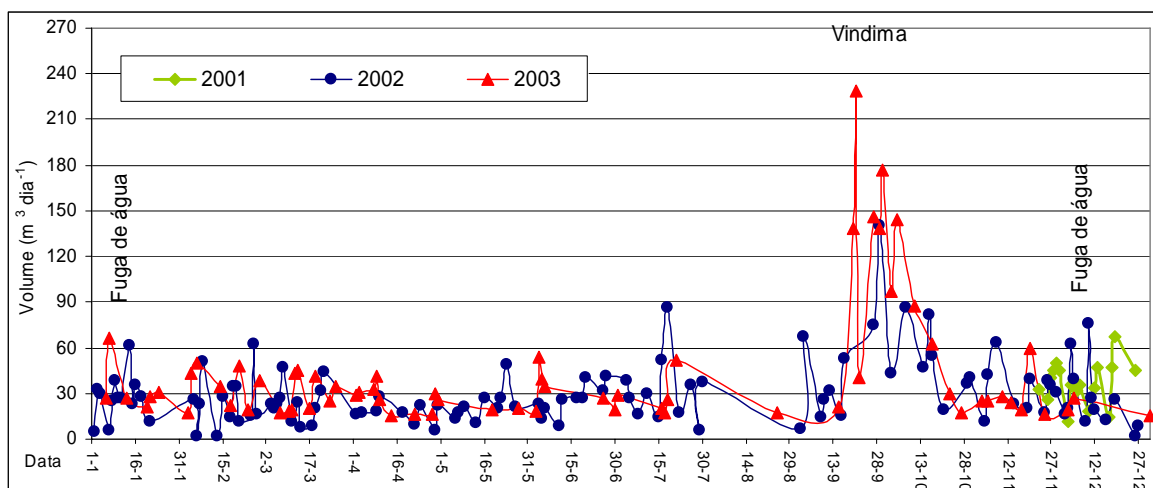


Figura 1.1 – Consumo diário de água na Adega de maior dimensão (adaptado de Pirra A. et al., 2004a).

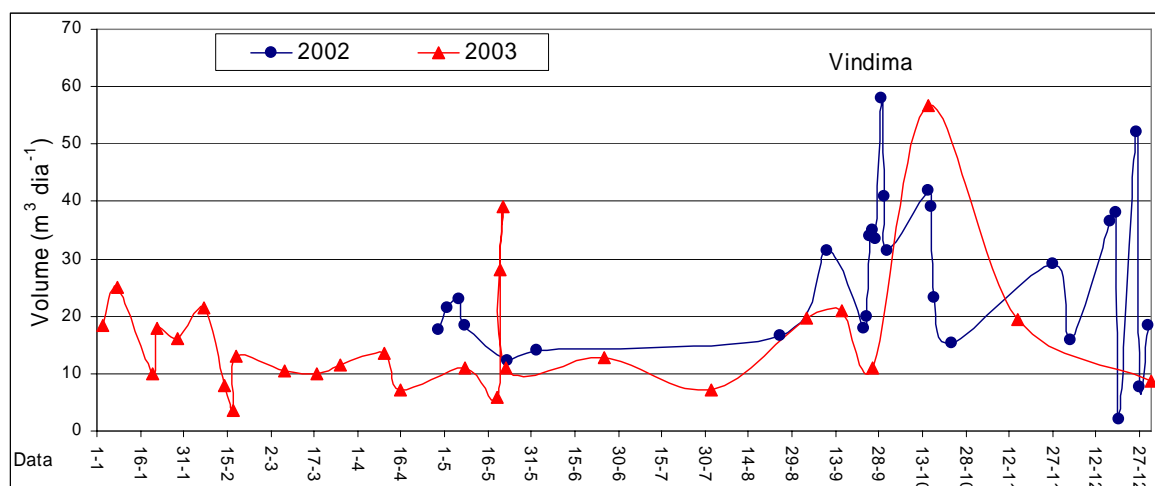


Figura 1.2 – Consumo diário de água na Adega de dimensão média (adaptado de Pirra A. et al., 2004a).

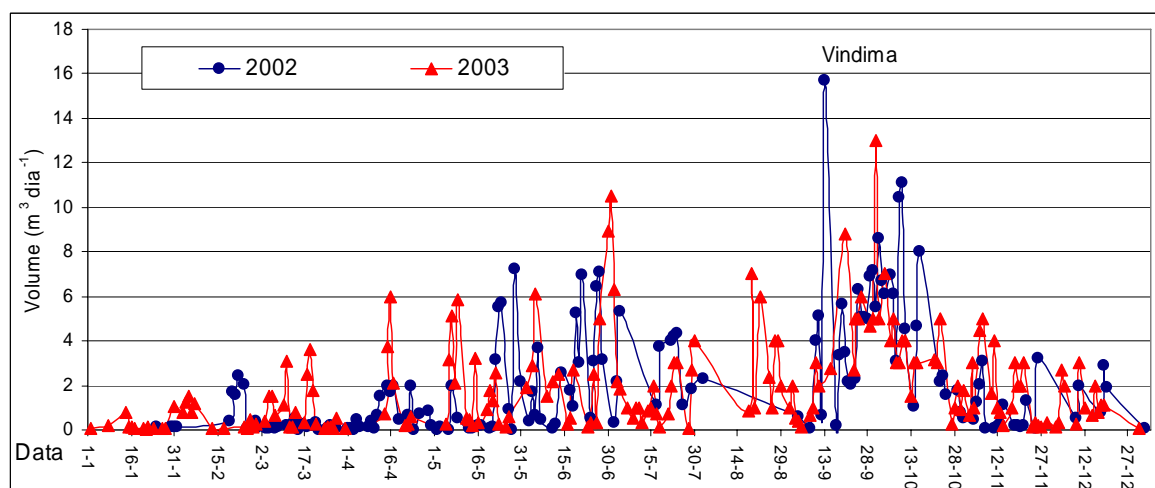


Figura 1.3 – Consumo diário de água na Adega de menor dimensão (adaptado de Pirra A. et al., 2004a).

Da observação dos gráficos das figuras anteriores foi possível concluir que existem duas épocas distintas no consumo de água/volume de efluentes produzidos: uma época com baixos consumos (de Novembro a Agosto) e uma época com consumos elevados de água e que corresponde ao período de vindimas e primeiras trasfegas (Setembro e Outubro), período em que os consumos são multiplicados por um factor 5 nas adegas de maior dimensão. Foi também possível verificar que o volume médio de efluente produzido é variável com a dimensão da adega com valores médios anuais que oscilam entre 1,9 e 95,7  $m^3.d^{-1}$  (sendo superior nas adegas de maior dimensão). A produção específica de efluentes varia entre 1,4 e 2,6 litros de água por litro de vinho produzido, sendo inversamente proporcional ao tamanho da adega (Pirra A. et al., 2004a). Os resultados obtidos por este autor são semelhantes aos obtidos em estudos realizados por Jourjon, Torrijos e Racault em França (Racault Y. et al., 1993; Jourjon F. et al., 1998; Torrijos M. et al., 2004).

### 1.3.2 Caracterização do efluente vínico

No que respeita   composição dos efluentes, estes cont m os compostos das uvas e do vinho, tal como álcoois (etanol, glicerol, outros), ácidos provenientes das uvas (tartárico, m lico e cítrico), ácidos originados por fermentação (succínico, láctico, acético, etc.), açúcares (glicose, frutose, outros) e um grande conjunto de outros compostos, presentes em percentagens reduzidas, tais como os taninos.

Em geral e, tal como já foi referido anteriormente, consideram-se duas épocas distintas de produção de efluentes vínicos: uma alta, entre Setembro e final de Novembro, referente   vindima e primeiras trasfegas, e uma baixa no resto do ano, compreendendo os efluentes do armazenamento e engarrafamento. Os efluentes vínicos têm um carácter ácido na época alta (pH compreendido entre 4 e 6) e um pH geralmente básico na segunda época (pH compreendido entre 8 e 9), têm elevada concentração de matéria orgânica (CQO de 1 a 20  $gO_2.L^{-1}$ ), teores elevados em sólidos suspensos totais (SST) na gama de 0,1 a 15  $gSST.L^{-1}$  e reduzidas concentrações de azoto (N) e fósforo (P) (Pirra A. et al., 2003).

Quadro 1.3 apresenta a gama de variação dos valores dos parâmetros que caracterizam o efluente vínico. Os valores apresentados são uma compilação de estudos de diversos autores e correspondem a efluentes vínicos gerados em adegas de vários países, como Portugal, França, Alemanha e Rússia; incluindo a utilização de diferentes tecnologias e a produção de diferentes tipos de vinho.

Quadro 1.3 – Compilação das características dos efluentes vínicos produzidos em época alta e em época baixa (Pirra A. et al., 2003; Kalyuzhnyi S. V. et al., 1998; Jourjon F. et al., 1998; Duarte E. A. et al., 1998).

	�poca Alta	�poca Baixa
$CBO_5^{(1)}(gO_2.L^{-1})$	4,5 – 15	0,5 – 2
CQO ( $gO_2.L^{-1}$ )	2 – 20	1 – 4
CBO/CQO	0,6 – 0,7	0,5 – 0,6
SST ( $g.L^{-1}$ )	0,5 – 15	0,1 – 2
N ( $mg.L^{-1}$ )	20 – 40	5 – 15
P ( $mg.L^{-1}$ )	1 – 15	0 – 5

pH	4 - 5	5 - 11
----	-------	--------

(1) CBO – carência bioquímica de oxignio.

## Capítulo 2 Tratamento de efluentes vínicos

“E fez-se o vinho, o vinho fez os homens e os homens fizeram o Douro.”

(A. Barreto, 1993)



## 2.1 Técnicas de tratamento para os efluentes vínicos

A gua é um recurso natural limitado, indispensável à vida e ao exercício da maioria das actividades econmicas. Por isso, torna-se necessário purificar a água até se obter um grau de qualidade adequado para o uso a que ela se destina.

Neste capítulo pretende-se enumerar as técnicas de tratamento de efluentes vínicos existentes, bem como referir alguns dos processos que têm já aplicação prática, nomeadamente em França, Itália e Canadá. Em Portugal têm sido desenvolvidos alguns sistemas biológicos de tratamento de efluentes vínicos que apresentaram resultados positivos quando testados  escala laboratorial e piloto.

### 2.1.1 Tratamento preliminar

Os tratamentos preliminares têm o objectivo de retirar da corrente do efluente os sólidos de maiores dimensões que possam existir. Este procedimento é extremamente importante porque protege o equipamento mecânico das estaes de tratamento, evita o entupimento de tubagens e, naturalmente, melhora o tratamento subsequente.

No caso particular das adegas, será suficiente a utilização de grades. Os sólidos que ficam retidos nas grades são posteriormente retirados, sendo normalmente direccionados para contentores.

### 2.1.2 Tratamento físico-químico

Actualmente algumas técnicas já testadas em outros domínios de aplicação industrial têm vindo a ser também aplicadas no tratamento de efluentes vínicos. Exemplos disso são a oxidação fotocatalítica (Navarro P. et al., 2005), oxidação química com utilização do reagente de Fenton (Beltran de Heredia J. et al., 2005), evaporação natural em lagoas (Bories A. et al., 2005) e a evaporação forçada (Colin T. et al., 2005).

A oxidação fotocatalítica utilizada por Navarro para tratar os efluentes vínicos utiliza o peróxido de hidrognio como agente oxidante em presença de uma fonte de luz e um catalizador. Estas experiências foram apenas efectuadas a nível laboratorial e o efluente utilizado tinha um CQO de  $4000\text{ mgO}_2\text{.L}^{-1}$ . A taxa de remoção de CQO alcançada foi na ordem dos 52 a 58%, o que, comparada com outros tratamentos existentes  reduzida.



A oxidação química utilizando o reagente de Fenton foi também efectuada à escala laboratorial, consistindo, numa primeira fase, na degradação do efluente por oxidação biológica aeróbia e posteriormente na reacção do efluente pré tratado com o reagente de Fenton. Os resultados mostram que a conversão do CQO apresenta valores globais na ordem dos 54 a 79% e de 50 a 80% na primeira e segunda fase do processo respectivamente. A remoção de compostos aromáticos e fenólicos foi sempre superior a 90%.

O processo de evaporação natural tem como principal desvantagem a geração de odores intensos, mas por outro lado os custos associados à manutenção e operação das unidades são bastante reduzidos. Este tipo de processo é utilizado em regiões com clima quente ou temperado.

O tratamento analisado por Colin denomina-se ECCF (*Evapo-Concentration with Fractioned Distillation*) e consiste em duas etapas: a primeira é a fermentação dos açúcares para formarem etanol e a segunda é a evaporação forçada do efluente para a separação do etanol e da água. Em termos de resultados finais obtém-se uma total desalcoolização do efluente e a produção de água sem sólidos em suspensão, odores e microrganismos. Esta água pode ser reciclada para aplicações industriais ou então descarregada no meio receptor hídrico. As desvantagens deste tratamento relacionam-se com a quantidade de energia que é necessário utilizar para evaporar o etanol e, consequente custo total do processo.

A principal desvantagem dos processos físico-químicos em relação a outros, está no facto de serem menos económicos. Por outro lado estes processos são normalmente usados como processos aditivos, ou seja, para alcançar a remoção desejada é necessário utilizar outros processos como por exemplo os processos biológicos.

### 2.1.3 Tratamento biológico

Face aos processos físico-químicos, os tratamentos biológicos são mais económicos, as lamas obtidas têm mais destinos possíveis e, no global são processos mais vantajosos no caso de ambas as opções serem viáveis.

Os processos biológicos utilizados no tratamento de águas residuais utilizam mecanismos biológicos para levar a cabo uma mudança química nas propriedades dos poluentes. Nestes tratamentos utilizam-se determinados tipos de microrganismos que usam como alimento os compostos orgânicos do efluente, decompondo-os e gerando novos microrganismos que são elimináveis por sedimentação.

Os processos biológicos podem ser divididos em duas categorias, os aeróbios e os anaeróbios,

Universidade de Aveiro

dependendo da presença ou ausência de oxignio no meio, respectivamente. Os principais objectivos do tratamento biológico de efluentes são transformar os constituintes biodegradáveis dissolvidos e particulados em produtos finais aceitáveis, capturar e incorporar sólidos suspensos e não sedimentáveis em flocos biológicos ou biofilme e transformar ou remover nutrientes, tais como o azoto e o fósforo (Metcalf e Eddy, 2003).

#### 2.1.3.1 Processos anaeróbios

No tratamento anaeróbio, na presença de microrganismos e na ausência de oxignio, o efluente é convertido em metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Na degradação anaeróbia apenas uma pequena parte do efluente é convertida em novos microrganismos.

A biometanização dos efluentes é acompanhada por uma série de transformações bioquímicas que podem ser agrupadas em três passos fundamentais do processo anaeróbio; a hidrólise, a acidognese e a metanognese. A hidrólise constitui normalmente o passo limitante do processo global e nesta etapa, por acção de enzimas hidrolíticas, a mteria orgânica insolúvel e a mteria orgânica mais complexa é convertida em mteria orgânica solúvel. Na acidognese, a mteria orgânica solúvel resultante da etapa anterior  transformada em ácidos orgânicos voláteis, hidrognio e dióxido de carbono. No último passo do processo, a metanognese, estes produtos são convertidos em metano e dióxido de carbono.

A metanização de efluentes constitui uma opção de tratamento potencialmente interessante pelo facto de possibilitar taxas de remoção da carga poluente elevadas e pela produção de energia sob a forma de metano. Se até há alguns anos atrás esta técnica era utilizada na maior parte dos casos em estabilização de lamas biológicas, tem-se vindo a assistir cada vez mais  sua utilização no tratamento de águas residuais, onde estão incluídos os efluentes vínicos.

A operação eficiente do processo anaeróbio depende do bom desempenho das bactérias produtoras de metano. Estas bactérias têm o inconveniente de terem uma taxa de crescimento muito reduzida e serem muito sensíveis  inibição produzida por alterações de pH, temperatura ou pela presença de substâncias tóxicas. Estas características têm como efeito o longo tempo necessário para o arranque deste tipo de processos e a incapacidade de se adaptarem rapidamente a alterações de carga, temperatura e outras condições ambientais, ou seja, os processos anaeróbios são sistemas muito sensíveis quando comparados com os processos aeróbios.

Têm sido utilizados os mais variados processos anaeróbios para o tratamento de efluentes vinícolas, sendo em seguida apresentados alguns dos existentes na bibliografia disponível.

As tecnologias de culturas suspensas são geralmente utilizadas quando o efluente cont m uma quantidade significativa de sólidos suspensos: Habouzit (2000) utilizou o digestor anaeróbio de contacto para o tratamento de efluentes vínicos de uma adega cooperativa de uma região de França e Torrijos (1998) aplicou uma lagoa anaeróbia   escala real.

As tecnologias de biofilme são largamente aplicadas no tratamento de efluentes vínicos dado que a forma o de biofilme permite atingir valores de biomassa dentro do reactor na ordem dos 50  $g.L^{-1}$  em peso seco, sendo assim atingidas maiores taxas de degrada o de CQO. Estas tecnologias incluem os reactores *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB), aplicados   escala laboratorial na Rússia (Kalyuzhnyi S. V. et al., 2001) e na África do Sul (Keyser M. et al., 2003) e   escala real em França (Muller D. et al., 1998; Moletta R. et al., 2005); os filtros anaeróbios (Habouzit F. et al., 1998), os digestores híbridos com uma camada de lamas na base e um filtro anaeróbio no topo (Andreottola G. et al., 1998), os reactores de leito fluidizado, e os reactores do tipo ASBR (*Anaerobic Sequencing Batch Reactors*) (Ruiz C. et al., 2002).

O digestor anaeróbio de contacto   um reactor do tipo mistura completa, com sistema de agita o, acompanhado de um decantador e respectiva recircula o de lamas, para que o TRS (tempo de reten o de sólidos) seja superior ao TRH (tempo de reten o hidráulico).

Os reactores do tipo UASB têm uma maior eficiência no que diz respeito ao CQO removido, bem como suportam cargas superiores quando comparados com outros sistemas de tratamento anaeróbios. Estes reactores de leito de lamas têm a alimenta o feita na base e o efluente a sair pelo topo. Geralmente os sedimentadores deste tipo de reactores são colocados no topo dos mesmos.

O filtro anaeróbio   normalmente um reactor vertical com enchimento e de filme fixo, sendo geralmente utilizado quando a biomassa tem baixa capacidade de degrada o da matéria orgânica. Existem sistemas com a alimenta o na base, mas também com a alimenta o no topo. A recircula o do efluente neste tipo de sistemas   utilizada com o objectivo de promover uma distribui o homog nea do influente no meio.

Os reactores de leito fluidizado possuem um suporte onde a biomassa adere, sendo a fluidiza o do leito efectuada pela recircula o do efluente e pela ascensão natural do biogás.

Os sistemas do tipo ASBR constituem uma técnica promissora. São sistemas com alimenta o descontínua e que operam em ciclos. O digestor cont m a lama anaeróbia, o efluente  

adicionado e a digestão tem o seu início com a agitao do sistema. Quando a produo de biogás

Universidade de Aveiro

termina, a agitao pra e a lama sedimenta no reactor. É retirado o volume de efluente inicialmente adicionado  reiniciado um novo ciclo.

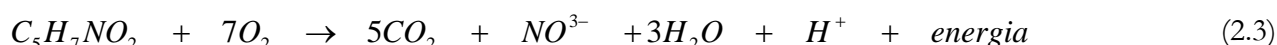
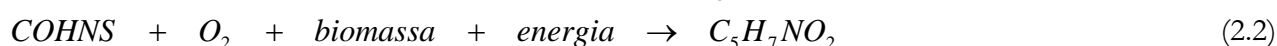
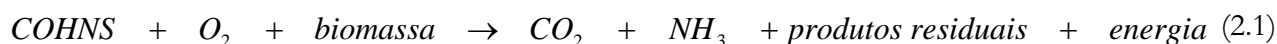
A carga orgânica atingida para os reactores de culturas suspensas  na ordem de 1 a 5  $kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ . Nos reactores UASB as cargas aplicadas estão num patamar superior de 5 a 15  $kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ , nos filtros anaeróbios os valores são entre 5 e 20  $kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$  e finalmente nos sistemas de leito fluidizado as cargas aplicadas atingem valores na ordem dos 30  $kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$  (Moletta R. et al., 2005).

A percentagem de remoo de CQO atinge geralmente valores elevados para os efluentes vínicos. Os valores encontram-se entre 80 e 98% e a produo de biogás é na ordem dos 600  $L.kg^{-1}$  CQO removido, contendo 60 a 80% em metano (Moletta R. et al., 2005).

### 2.1.3.2 Processos aeróbios

Nos processos aeróbios a mteria orgânica (COHNS) que constitui a carga poluente é, de um ponto de vista bioquímico, oxidada formando dióxido de carbono ( $CO_2$ ) por desidrogenao. O hidrognio libertado reage com o oxignio para formar moléculas de gua. Esta oxidao é acompanhada por uma forte produo de energia armazenada sobre a forma molecular. A biomassa utiliza esta energia quer para se reproduzir (aumento da biomassa e produo de lamas) quer para o metabolismo endogneo (produo de  $CO_2$ ).

Um processo aeróbio segue três vias metabólicas simultaneamente: as etapas dissimilantes e assimilativa e a respirao endognica ou auto-oxidao. Em qualquer destas etapas o factor limitativo é a quantidade de oxignio existente no meio. A oxidao e a estabilizao da mteria orgânica são efectuadas biologicamente utilizando uma grande variedade de microrganismos, principalmente bactérias. As reacoes que ocorrem em cada etapa do processo são as seguintes:



Nos processos aeróbios a taxa de crescimento celular é muito superior  dos processos anaeróbios, podendo tal facto conduzir a um aumento da eficiência do processo (existe maior quantidade de biomassa para degradar o substrato). Os microrganismos conseguem degradar a

matéria orgânica e desenvolver-se  temperatura ambiente. As bactérias aeróbias têm uma taxa de crescimento elevada e capacidade de adaptação a alterações de pH, temperatura e aumento de concentração de substâncias tóxicas, sendo capazes de promoverem mais rapidamente o arranque deste tipo de processos.

Para além do consumo energético necessário para a introdução do oxignio, a principal desvantagem dos processos aeróbios é a elevada produção de lamas, que na maior parte das vezes necessita de um tratamento adicional de estabilização. Uma outra desvantagem é o facto dos sistemas aeróbios necessitarem de uma maior quantidade de nutrientes do que os processos anaeróbios, porque os microrganismos se desenvolvem muito mais e mais rapidamente.

Os processos aeróbios podem ser divididos em três grupos: processos de crescimento suspenso, processos de crescimento fixo e a combinação dos dois. Nos processos de tratamento de crescimento suspenso os microrganismos, responsáveis pela conversão da matéria orgânica em gases e tecido celular, são mantidos em suspensão no líquido, enquanto que nos processos de crescimento fixo os microrganismos estão ligados a um meio inerte tal como pedras, materiais cerâmicos ou plásticos (Metcalf et al., 2004). Exemplos de sistemas de crescimento suspenso são as lamas activadas e as lagoas arejadas enquanto os filtros aeróbios e os biodiscos são tecnologias de crescimento fixo. Os reactores do tipo MBBR são o exemplo de processos em que coexistem os processos de crescimento suspenso com processos de filme fixo através da adição de enchimento de plástico.

No tratamento de efluentes vínicos os processos e tecnologias aeróbias e anaeróbios mais utilizados são seguidamente descritos.

### Lamas Activadas

O processo de lamas activadas consiste na utilização de uma elevada concentração de microrganismos mantidos em suspensão num tanque por meio da agitação provocada pelo arejamento do meio. Este processo opera em contínuo, e a percentagem de sólidos  saída do tanque  elevada, sendo removida por um decantador. A eficiência do processo depende do caudal de recirculação de lamas para o tanque de arejamento e também da concentração de oxignio no meio. Os sistemas de lamas activadas têm a vantagem de serem simples em termos conceptuais, exigirem pouca manutenção e serem baratos quando comparados com outras tecnologias existentes (Tebbutt T. H. Y., 1982).

No tratamento de efluentes vínicos as lamas activadas são muitas vezes a opção escolhida. A

#### Universidade de Aveiro

empresa Degrémont (França), conceituada no desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de efluentes, tem patenteado alguns sistemas para o tratamento específico de efluentes vínicos tal como o VINIPUR e o RAUZAN. Estes sistemas consistem em tanques de lamas activadas de um e dois estágios respectivamente. Os sistemas foram testados em duas adegas de Bordéus (França) com dimensões diferentes, 25000 *hl* de vinho tinto e 60000 *hl* de vinhos tinto e branco. Na adega de menores dimensões foi implementado o sistema VINIPUR, tendo as percentagens de remoção de CQO atingido os 97% na época alta e os 99% na época baixa. Na adega de maior dimensão foi utilizado um sistema de dois tanques de lamas activadas a funcionar em série (RAUZAN) e as percentagens de remoção de CQO obtidas nunca foram inferiores a 98% mesmo na altura das vindimas e trasfegas. Em ambos os casos as lamas produzidas são desidratadas em leitos de secagem e, posteriormente utilizadas na agricultura (Forgeat J. C. et al., 1998).

Racault (1998) utilizou as mesmas tecnologias em adegas de França tendo obtido rendimentos de remoção de CQO muito semelhantes aos alcançados por Forgeat.

Uma outra opção, que demonstrou ser viável em adegas com capacidade de produção superior aos 20000 *hl* foi a utilização de um sistema de lamas activadas em quatro estágios. Esta tecnologia foi testada à escala real, durante dois anos, em duas adegas do Sul de França, consistindo em uma ou duas cubas de homogeneização do efluente com cerca de 70 *m*<sup>3</sup> de capacidade, três cubas de arejamento, sendo a última com duplo estágio, cada uma com um volume de 70 *m*<sup>3</sup> e um decantador de fluxo ascendente no fim da linha, com possibilidade de efectuar recirculação de lamas. Os tanques de homogeneização têm o objectivo de suavizar os picos de produção de efluentes (vindimas e trasfegas) e assim permitir melhores eficiências no tratamento dos mesmos. As eficiências de remoção de CQO e CBO<sub>5</sub> nestas instalações, foram superiores a 98% durante os dois anos de operação e as eficiências de remoção de SST (sólidos suspensos totais) rondaram sempre os 90%. À saída da estação de tratamento o efluente apresentou sempre um pH neutro, um CQO inferior a 500 *mg.L*<sup>-1</sup> em períodos de vindimas e trasfegas e inferior a 150 *mg.L*<sup>-1</sup> nos restantes períodos do ano (Picot B. et al., 1998).

O co-tratamento de efluentes vínicos numa estação de tratamento de efluentes domésticos foi estudado à escala real em Itália (Bruculeri M. et al., 2005). A estação de tratamento dimensionada para um equivalente de 60 000 pessoas, é constituída por um reactor de desnitrificação (1370 *m*<sup>3</sup>) seguido de um reactor de oxidação (5400 *m*<sup>3</sup>). Durante o período das

vindimas e trasfegas o reactor de desnitrificação foi convertido num reactor de oxidação e o TRS aplicado aos reactores passava de 35 *h* para 48 *h* e o arejamento do sistema duplicava em termos de oxigénio fornecido. Durante o período de vindimas e trasfegas o CQO nunca ultrapassou os 16600 *kg.d<sup>-1</sup>*, tomando valores mínimos de 2500 *kg.d<sup>-1</sup>*. Nos restantes períodos do ano os valores máximos de CQO alcançados foram na ordem dos 2900 *kg.d<sup>-1</sup>*. As eficiências de remoção de CQO foram de 90% na época alta e 87% na época baixa.

### SBR - Sequencing Batch Reactors

Os reactores do tipo SBR são sistemas do tipo das lamas activadas, mas com um funcionamento sequencial e descontínuo. O efluente é alimentado ao reactor seguindo-se a fase de arejamento e contacto com as lamas durante um período de tempo definido. Posteriormente, cessa o arejamento dando-se a sedimentação dos sólidos. Por fim é retirado o efluente tratado do reactor, iniciando-se um novo ciclo de operação. Em relação ao processo de lamas activadas convencional, os reactores SBR não têm decantador secundário nem recirculação de lamas, mas o volume total dos reactores é muito superior. Por outro lado é possível atingir maiores quantidades de efluente tratado, operando apenas em algumas alturas do ano.

Houbron (1998) aplicou esta tecnologia a uma adega situada no sul de França com uma capacidade de produção na ordem dos 7000 *hl*. A instalação é constituída por um decantador primário de 1 *m<sup>3</sup>*, duas cubas de stocagem do efluente com um volume de 65 *m<sup>3</sup>* cada uma e um reactor SBR com 40 *m<sup>3</sup>* de capacidade. O tratamento dos efluentes é feito em dois períodos do ano: o primeiro na altura das vindimas e primeira trasfega e o segundo em Junho. A função dos tanques de stocagem, para além do armazenamento de efluente entre ciclos de tratamento, é também amortizar os picos de carga característicos deste tipo de indústria. Os valores de CQO do efluente vínico variavam entre os 4000 e 11000 *mg.L<sup>-1</sup>* no primeiro período de tratamento e 2000 – 5000 *mg.L<sup>-1</sup>* no segundo período. A eficiência de remoção do CQO não ultrapassou os 96% nos três primeiros anos de operação do sistema.

Reactores semelhantes a este foram instalados em outra adegas de França operando em ciclos de 20 horas na etapa de arejamento e 3 horas na decantação. As eficiências de remoção de CQO alcançadas foram também na ordem dos 95-96% (Torrijos M. et al., 2004).

Estudos de optimização de funcionamento foram efectuados à escala laboratorial com o

Universidade de Aveiro

objectivo de optimizar a relação entre a quantidade de biomassa e o CQO do efluente. Os reactores SBR utilizados tinham uma capacidade de 4 L e operaram durante o mínimo de 35 ciclos para cada condição experimental, tendo sido testados tempos de arejamento de 10,5 h, 21 h e 48 h, com um tempo de decantação de 2 h. A melhor taxa de remoção de CQO (95%) foi obtida com concentrações iniciais do efluente de 18 gCQO.L<sup>-1</sup> e uma concentração em biomassa de 2 gSSV.L<sup>-1</sup>. O tempo de reacção nestas condições foi de 21 h (Pirra A. et al., 2004(b)).

Em conclusão, os reactores do tipo SBR apresentam um forte potencial no tratamento de efluentes vínicos de pequenas e mdias adegas, oferecendo várias vantagens incluindo o pouco espaço que ocupam e a possibilidade de alteração dos ciclos durante a operação. Por outro lado, estes processos apresentam o inconveniente de quando aplicados a adegas de grandes dimensões necessitem de elevados volumes de armazenamento de efluente.

#### SBBR – Sequencing Batch Biofilm Reactor

A opção de combinar as vantagens da tecnologia SBR com um sistema de biomassa fixo parece ser uma via de tratamento a explorar. A configuração, SBBR corresponde à gestão do crescimento da biomassa em enchimento de plástico em ciclos sequenciais. A configuração do SBBR é diferente, comparada com a do SBR, dado que a sedimentação das lamas não ocorre no mesmo tanque que a oxidação. Assim, esta configuração não possibilita a maior vantagem do SBR, que é a redução substancial de área ocupada pelo sedimentador porque a sedimentação das lamas piora na presença das partículas do enchimento quando o arejamento pra (Andreottola G. et al., 2002).

No estudo realizado por Andreottola, o meio de enchimento utilizado foi o KMT (*Kaldnes*) feito de polietileno e com uma densidade de 0,96. Cerca de 67% do volume do reactor vazio foi ocupado com estes elementos, o que corresponde a cerca de 10% do volume total do reactor quando se encontra em operação. A rea de superfície específica que o biofilme tem para se desenvolver  de aproximadamente 300 m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup>. As experiências foram efectuadas à escala piloto e o efluente a tratar era gerado por uma adega na província de Trento, em Itália. A adega processa anualmente 28 000 ton de uvas e produz 25 milhões de garrafas.



O efluente apresenta valores de  $CQO_{total}$  de 370 a 4 167  $mg.L^{-1}$ , sendo o  $CQO_{solúvel}$  cerca de 50%. O pH era normalmente ácido e o conteúdo em nutrientes reduzido, sendo por isso efectuadas adições de 0,11  $g_{ureia}.g^{-1}_{CQO}$  e 0,018  $g H_3PO_4.g^{-1}_{CQO}$ .

O influente foi retido durante um dia num tanque de armazenamento com um volume de 180 L, onde, depois de neutralizado com hidróxido de sódio (valores de pH na ordem dos 6,5), foi bombeado para o reactor a um caudal máximo de 100  $L.h^{-1}$ . O volume do reactor é de 40 L e o arejamento é efectuado através de membrana a um caudal de 15  $NL.min^{-1}$ . A temperatura de operação foi mantida nos 20°C.

Foram testados dois modos de operação: o ciclo com tempo optimizado e o ciclo com tempo não optimizado. Nos ensaios com tempo não optimizado, a entrada do influente durava 9 *min*, a reacção aeróbia 4,5 *h* e a descarga do efluente era efectuada em 9 *min*. O caudal diário de influente variou entre 30 e 108  $L.d^{-1}$ , fazendo 5 ciclos diários de 288 *min* cada. Com este modo de operação foram atingidas eficiências de remoção de CQO na ordem dos 78-79%.

Nos ensaios com ciclo de tempo optimizado, cada ciclo é interrompido depois de atingir o patamar no diagrama de OD (oxigénio dissolvido), ou seja, o tempo de ciclo é controlado pela derivada no ponto da curva de OD. A quantidade de influente colocada no início de cada ciclo manteve-se constante em 15 L (% de enchimento 37% do volume total). O TRH variou entre 5 e 10,7 *h* tendo sido atingidas eficiências de remoção de CQO na ordem dos 85-99%.

Os resultados experimentais confirmaram a aplicabilidade do processo com SBBR para o tratamento de efluentes vínicos. A eficiência de remoção de CQO é na ordem dos 85 a 99%, com cargas aplicadas superiores a 29  $gCQO.m^{-2}.d^{-1}$  (8,8  $kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ ). A monitorização *on-line* da concentração de oxigénio dissolvido parece ser um bom indicador do progresso da biodegradação do CQO. A estratégia de controlo optimizada tornou possível a obtenção de uma qualidade do efluente tratado estável e com qualidade, com uma carga média diária de 6,3  $kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ .

### Reactores *Jet Loop*

O tratamento de efluentes vínicos, bem como outros efluentes agro-industriais, foi estudado à escala laboratorial e piloto utilizando reactores do tipo *Jet-Loop* (JACTO), desenvolvidos no INETI, Departamento de Biotecnologia em Lisboa. Este reactor consiste numa coluna com um tubo central, e a corrente de recirculação do efluente bem como o ar entram no reactor por intermédio de um *venturi*. O sistema é constituído também por um sedimentador e um tanque de

armazenamento de efluente, sendo a partir deste que se efectua a recirculação para o reactor. A

#### Universidade de Aveiro

injecção de líquido pelo *venturi* provoca uma agitação elevada no reactor, garantindo a baixo custo uma quantidade suficiente de oxignio. Para além disso, os reactores do tipo *Jet-Loop* são geralmente caracterizados por possrem volumes reduzidos e custos de instalação e manutenção também reduzidos (Petruccioli M. et al., 2002; Duarte J. C. et al., 2004). A taxa de remoção de CQO máxima alcançada foi de 97% sendo os valores de CQO  saída do tratamento na ordem dos 300 mgCQO.L<sup>-1</sup> para um TRH entre 1,4 e 2,2 d.

#### ABC – Active Biological Contactor

No Canadá, uma empresa fabricante de equipamento para o tratamento de efluentes industriais (Ecotechnos Inc.) desenvolveu um tratamento avançado para efluentes ao qual deu o nome genérico de ABC. A unidade tem como base as características tanto dos processos de filme fixo como as características de transferência de massa observadas nos sistemas de leito fluidizado. Este sistema foi instalado numa adega situada na região de Ontário com uma produção de efluente inferior a 10 000 L.d<sup>-1</sup>. A instalação consiste num decantador primário, uma secção de arejamento por microbolhas, um *Rotating Biological Contactor* (RBC) com uma área interfacial otimizada e um decantador secundário. A montagem é muito compacta e robusta e, devido  sua configuração modular  possível aumentar a capacidade da instalação no caso de haver necessidade. Este tipo de unidades de tratamento tem também as vantagens de produção de lamas reduzidas, uma redução dos odores provocados pelos efluentes devido à elevada taxa de transferência de oxignio e fácil adaptação a flutuações de carga, sendo possível obter um efluente com uma qualidade satisfatória (Cuenca M. A. et al., 2004). As análises efectuadas ao efluente tratado indicam que, sem qualquer tipo de pr ou pós tratamento, a unidade removeu 95,5 ± 4,8% de CBO<sub>5</sub>.

#### FBB – Fluidized Bed Bioreactor

O reactor de leito fluidizado (FBB) tem vindo a tornar-se numa alternativa interessante ao reactor convencional de crescimento suspenso e de filme fixo, devido ao seu elevado desempenho. Este desempenho é devido à elevada concentração em biomassa (acima de 30-40 kg.m<sup>-3</sup>) que se pode atingir devido ao desenvolvimento das células no interior das partículas do enchimento. Um

problema que pode ocorrer durante a operação com um FBB é o crescimento excessivo de biomassa no enchimento, o que terá que levar à lavagem do meio (*biofilm-coated particles*).

Um tratamento com leito fluidizado deve a sua taxa de sucesso  elevada área de superfície e concentração de biomassa do que aquela que  possível atingir em processos de tratamento convencionais. A utilização de suportes para biomassa permite o reabastecimento parcial do leito fluidizado sem a interrupção da operação com o objectivo de manter a actividade microbiológica elevada. Como resultado, as taxas de alimentação que podem ser aplicadas nos FBB's são superiores às utilizadas em sistemas de crescimento suspenso. O problema de excesso de biomassa no enchimento foi resolvido com a remoção das partículas de biomassa mais pesadas, seguindo-se a adição do enchimento livre de biomassa.

O efluente utilizado é proveniente de uma refinaria. Na sua composição tem maioritariamente cresol (43%), e dimetilfenol (12%). O CQO do efluente é na ordem dos  $55 \text{ g.L}^{-1}$ . O meio foi enriquecido com sais minerais nas seguintes proporções:  $500 \text{ mg(NH)}_4\text{SO}_4.\text{L}^{-1}$ ,  $200 \text{ mgKH}_2\text{PO}_4.\text{L}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg MgCl}_2.\text{L}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg NaCl}.\text{L}^{-1}$ ,  $20 \text{ mg CaCl}_2.\text{L}^{-1}$  e  $7 \text{ mg FeCl}_3.\text{L}^{-1}$ .

Foram utilizadas lamas activadas retiradas do tratamento biológico dessa mesma refinaria para inocular o reactor. Para iniciar o crescimento dos microrganismos no meio foram introduzidos 15L de inóculo no reactor. Depois a cultura foi incubada durante cerca de 48 horas para promover o crescimento das células e a adesão da biomassa ao enchimento. Foi efectuada uma cultura de 14 dias das partículas de KMT em polipropileno. A carga de biomassa foi praticamente constante durante os 9 meses de operação. O caudal de ar foi de  $2 \times 10^{-2} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , sendo suficiente para o crescimento da biomassa. O pH foi controlado num intervalo 6,5 e 7,0 e a temperatura foi mantida entre 28 e 30C.

As medições de CQO *vs* tempo foram efectuadas para valores de  $V_b/V_r$  (volume do enchimento/volume do reactor) de 0,50; 0,55; 0,60 e para diferentes velocidades de ar. O volume do reactor  18,8 L ( $d=20 \text{ cm}$ ;  $h=6 \text{ m}$ ).

A diminuição dos valores de CQO depende da velocidade do ar.  medida que a velocidade aumenta o CQO diminui, isto porque um aumento no arejamento promove uma maior transferência de oxignio. Os efluentes fenólicos podem ser tratados com sucesso num reactor de três fases em leito fluidizado, sendo obtida uma remoção de CQO na ordem dos 98%. A maior taxa de remoção de CQO foi alcançada quando o reactor operava a  $V_b/V_r=0,55$ ;  $Q=0,041 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  e  $\text{TRH}=45 \text{ h}$ .

## 2.2 Tecnologia *Moving Bed Biofilm Reactor* – Estado da arte

Os processos biológicos convencionais de tratamento de efluentes, baseados na actividade de culturas suspensas, são processos que atingiram um nível de desenvolvimento elevado. Contudo a sua capacidade e eficiência é limitada e o espaço requerido  considerável. Estas desvantagens, conjuntamente com o aumento das exigências legais para parâmetros como o azoto, fósforo, micro-poluidores, ruído e odores, estimularam o desenvolvimento de novas tecnologias e processos para o tratamento de efluentes. As tecnologias avançadas englobam tanto os processos com culturas suspensas como os processos com culturas fixas, como se pode observar na Figura 2.1 (Lazarova e Manem, 1994).

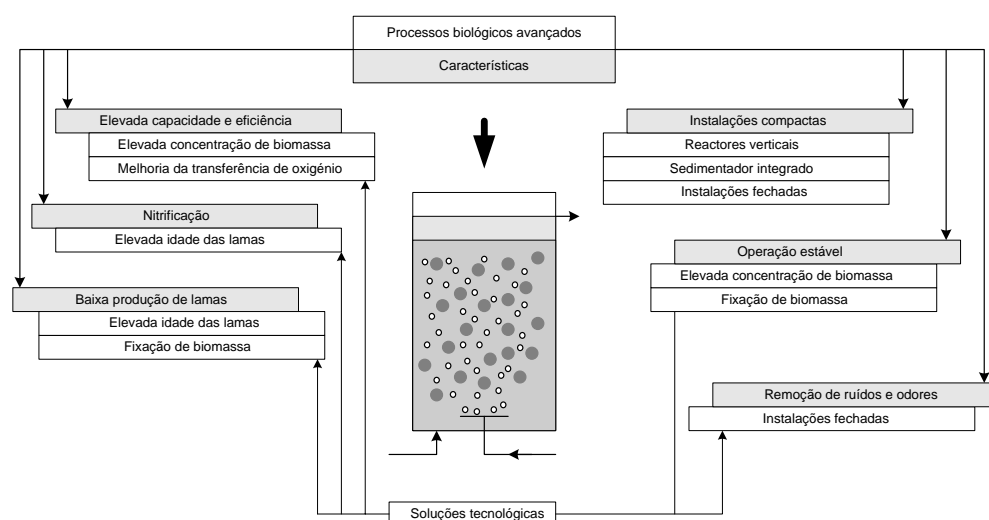


Figura 2.1 – Características dos processos biológicos e soluções técnicas para os alcançar (Lazarova e Manem, 1994).

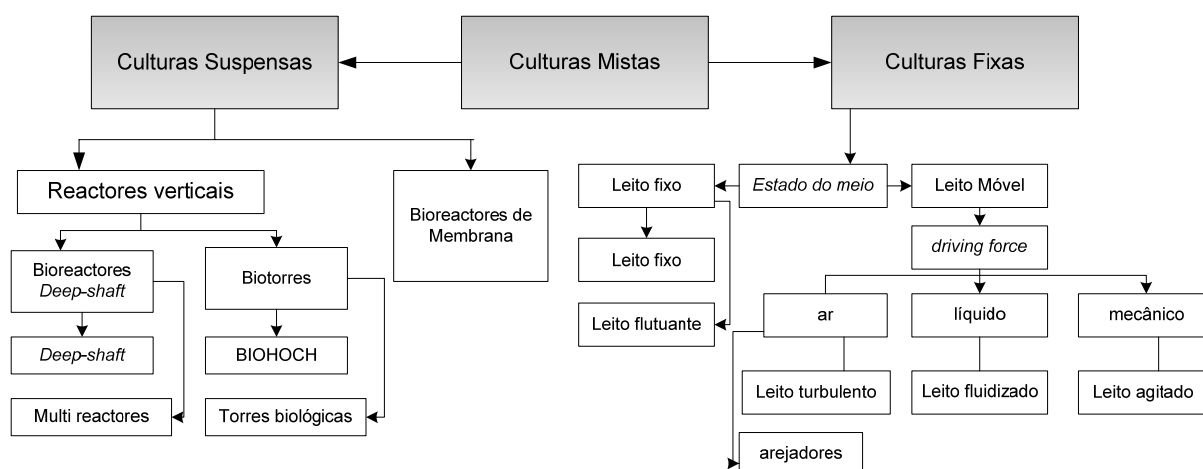


Figura 2.2 - Classificação dos processos biológicos avançados como função do estado da biomassa (Lazarova e Manem, 1994)

Os reactores do tipo MBBR inserem-se nos processos de culturas fixas e, com o tipo de enchimento móvel (ver Figura 2.2), sendo a agitação do enchimento e mistura completa do conteúdo do reactor garantidas por intermédio da entrada do ar na base do reactor.

Os reactores MBBR são projectados para oferecer as vantagens dos processos de biofilme (compactos, eficiência de remoção estável, simplicidade de operação) sem contemplar as suas desvantagens (caminhos preferenciais e obstrução do meio) (Broch-Due et al., 1997).

Este modo de operação tem os seguintes efeitos a nível processual: melhoria da transferência de massa, redução das limitações de difusão do biofilme, aceleração das reacções bioquímicas devido ao aumento da área de transferência biofilme/líquido e a utilização de pequenos elementos de plástico como meio de enchimento que permitem aumentar a área de superfície específica disponível para o crescimento das bactérias (Lazarova e Manem, 1994). Estes efeitos explicam o desempenho dos MBBRs, porque comparando com os outros reactores de filme fixo disponíveis (biofiltros), são caracterizados por perdas de carga reduzidas, utilização total do volumetil do reactor e não necessidade de lavagem periódica (Pastorelli G. et al., 1997). Além disso, este tipo de reactores atinge elevadas eficiências na remoção de carga orgânica com TRH pequenos, têm uma boa transferência de oxignio e uma produção de lamas reduzida (Lazarova e Manem, 1994). Quando comparado com outros sistemas convencionais de biofilme, a área de superfície específica é em média 4 a 5 vezes superior. O processo proporciona a existência de uma maior quantidade de biomassa activa, podendo operar a uma taxa  $S/X$  (substrato/biomassa) muito superior do que os sistemas convencionais. Para além disso, a elevada taxa de transferência de oxignio, a não recirculação de lamas e uma operacionalidade mais fácil são vantagens deste tipo de sistemas (Broch-Due et al., 1997).

As principais desvantagens destes sistemas são a sofisticação da construção dos reactores à escala real, e tmbm o facto de as propriedades físicas do meio afectarem consideravelmente o desempenho do processo hidrodinâmico (aumento da densidade do enchimento com o biofilme) (Lazarova e Manem, 1994).

A natureza dos elementos do enchimento requer o desenvolvimento de uma camada, igualmente distribuída e de superfície regular para possibilitar o transporte de substrato e oxignio  superfície do biofilme. Por este motivo é importante uma turbulência adequada, que retire o excesso de biomassa e mantenha o biofilme com uma espessura adequada. Uma espessura

inferior a  $100\ \mu m$  é normalmente preferida. Uma turbulência muito elevada separa a biomassa dos

#### Universidade de Aveiro

elementos do enchimento, não sendo por isso recomendada. Para além da elevada turbulência, os choques entre os elementos do enchimento tmbm promovem a perda de biofilme (Odegaard H. et al., 1994). Dada a incerteza da área específica total ocupada pelo biofilme,  preferível reportar o desempenho do sistema em termos de volume do reactor.

A empresa Kaldnes Miljoteknologi AS foi formada em 1989 e constituiu uma equipa oficial de investigadores provenientes da Fundação para a Investigação Científica e Industrial e tmbm da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade da Noruega, para desenvolver unidades pequenas e pré-fabricadas de tratamento biológico. Isto levou ao desenvolvimento de um novo meio de enchimento para o crescimento do biofilme.

A segunda geração dos elementos do enchimento (KMT)  feita de polietileno (densidade 0,92-0,96) e de forma cilíndrica (dimetro= $10\ mm$  e altura= $7\ mm$ ), com uma cruz no seu interior e apoios longitudinais no seu exterior. Os elementos de enchimento assemelham-se a rodas dentadas para agarrarem a biomassa e possibilitar o crescimento do biofilme. O enchimento é colocado numa percentagem máxima de 70% (volume do reactor vazio), correspondendo a uma área de superfície específica de  $500\ m^2.m^{-3}$ . Na prática a área específica é de cerca de  $350\ m^2.m^{-3}$ , porque o crescimento do biofilme d-se muito menos no exterior do que no interior do elemento do enchimento (Rusten B. et al., 1997).

O MBBR de Kaldnes é um reactor perfeitamente agitado, opera em contínuo e a biomassa cresce em pequenos elementos de enchimento que se movem juntamente com a água no reactor. Não  necessária a recirculação de lamas para manter a biomassa por unidade de volume a um nível elevado. Os reactores MBBR têm sido aplicados com sucesso em condições aeróbias e anóxicas à escala real, para o tratamento de efluentes municipais e industriais (Jahren S. et al., 2002). Os reactores MBBR têm sido muito úteis no aumento de capacidade de tratamento de unidades já existentes, como por exemplo os sistemas de lamas activadas, ou para minimizar o volume de reactores num pré-tratamento (Andreottola G. et al., 2002).

Este tipo de reactores está patentado desde 1989 (*Kaldnes Moving Bed<sup>TM</sup>*) e tem sido utilizado com sucesso na Noruega em processos de remoção de carbono orgânico, nitrificação e desnitrificação em vários tipos de efluente como os efluentes domésticos, os efluentes da indústria alimentar, da indústria dos lctnios, da indústria da pasta e do papel, de destilarias, de indústrias cervejeiras, entre outras ([www.kaldnes.com](http://www.kaldnes.com)).

Em seguida serão descritos alguns dos estudos realizados por diferentes autores, onde foi utilizada a tecnologia MBBR no tratamento de efluentes quer à escala laboratorial, piloto ou real.

### 2.2.1 Tratamento de efluentes de indústrias de lacticínios (Andreottola G. et al., 2004)

Os efluentes provenientes da indústria dos lacticínios são caracterizados por uma elevada carga orgânica e fortes flutuações de caudal relacionadas com a descontinuidade do ciclo de produção do queijo.

Embora os sistemas de lamas activadas tenham vindo a ser largamente utilizados no tratamento dos efluentes dos lacticínios, estes têm provocado periodicamente problemas de excesso de lamas e espumas. Com o intuito de minimizar estes problemas e para simplificar a organização espacial do tratamento, os sistemas MBBR representam uma boa opção para o tratamento deste tipo de efluentes. Em comparação com os sistemas de lamas activadas, os sistemas MBBR permitem atingir cargas superiores, como já foi referido anteriormente.

Neste estudo foi avaliada a eficiência do tratamento utilizando um MBBR à escala piloto com enchimento Floccor-RMP. O enchimento é feito de polipropileno, densidade 0,94, caracterizado por uma superfície específica de  $160 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ , altura 1,5 a 3 cm tendo já sido utilizado à escala real no tratamento de efluentes municipais (Andreottola G. et al, 2000). Cerca de 60% do reator vazio foi ocupado com estes elementos.

O influente tinha um  $\text{CQO}_{\text{total}}$  que variava entre 472 e  $6219 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo a gama de variação do  $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$  de 189 a  $2100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Para além disso este efluente tem valores de  $\text{CBO}_5$  na ordem dos 377 a  $2214 \text{ mg.L}^{-1}$ , sólidos suspensos totais (SST) na ordem de 188 a  $2330 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo cerca de 85% sólidos suspensos voláteis (SSV). A quantidade de nutrientes e de outros compostos orgânicos no influente apresentava uma grande oscilação, dependendo da frequência de produção e dos procedimentos de lavagens aplicados durante o ciclo produtivo.

A utilização de agentes de limpeza ácidos ao longo do processo resulta em valores de pH baixos, na ordem dos 5,2. Por este motivo foi instalada uma bacia de neutralização (tanque de equalização/flotação) antes da entrada do reator. A temperatura do influente variou entre 11,7 e  $27,0^\circ\text{C}$  durante o período de monitorização, enquanto que a temperatura do reator MBBR variou entre 11,4 e  $19,1^\circ\text{C}$  entre Fevereiro e Abril e,  $20,0$  e  $27,0^\circ\text{C}$  entre Maio e Setembro.

Universidade de Aveiro

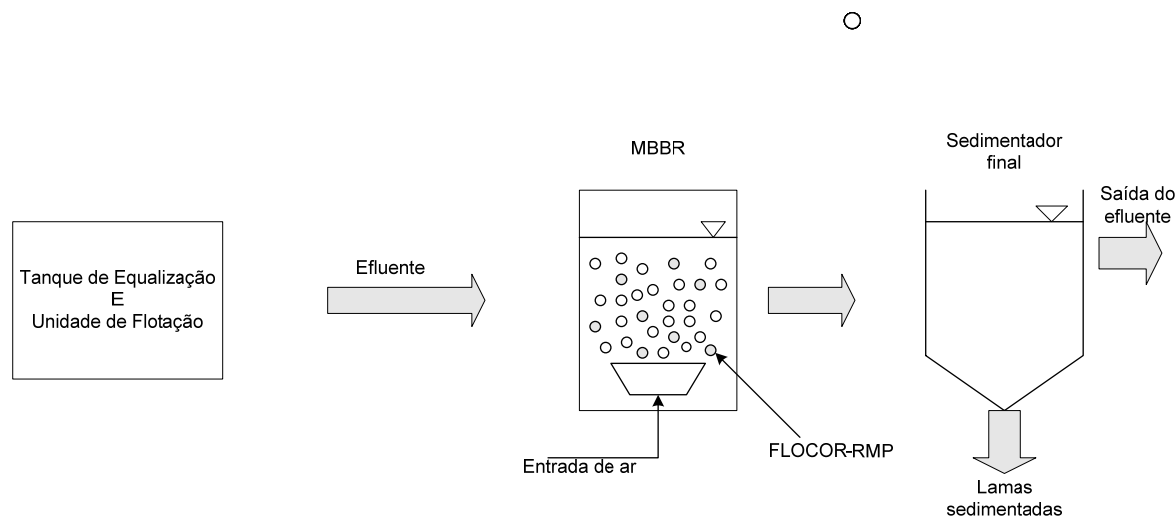


Figura 2.3– Esquema da planta piloto com o reactor MBBR utilizado no tratamento de efluentes dos lacticínios.

Pela observação da Figura 2.3, constata-se que a instalação piloto é constituída por um reactor MBBR com um volume de 905 L seguido de um sedimentador final com um volume de 94 L. As lamas não são recirculadas para o reactor. O arejamento é efectuado por uma membrana, estando a concentração de ar dentro do reactor entre os 0,5 e os 5  $mgO_2.L^{-1}$ , variando com a carga orgânica do influente. O caudal de influente variou entre 29 e 78  $L.h^{-1}$ , o que implica um TRH no reactor no intervalo de 11,5 a 31 h. O TRH no sedimentador varia entre 1,2 h e 3,2 h.

As eficiências atingidas na remoção de CQO foram de 80 a 97%. A carga orgânica máxima aplicada foi de 52,7  $gCQO.m^{-2}.d^{-1}$  (5,0  $kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ ) sendo que, para estas condições, a eficiência de remoção alcançada foi de 80%.

Com a aplicação de um reactor de um estágio é possível obter um pré-tratamento do efluente compatível com a descarga na rede de esgotos não existindo, no entanto, uma remoção total do substrato para atingir os limites legais para descarga em águas de superfície. A utilização de elementos FLOCOR como meio de enchimento foi menos eficiente do que a utilização de elementos KMT.



### 2.2.2 Tratamento de efluentes de indústrias de pasta de papel (Sigrun J. et al., 2002)

O objectivo deste estudo foi avaliar, à escala laboratorial, a fiabilidade do reactor MBBR em condições termofílicas (55°C) no tratamento de efluentes de indústrias de pasta para papel.

O pós-tratamento com um reactor MBBR foi aplicado com sucesso à escala laboratorial acompanhado de um pré-tratamento anaeróbio em condições termofílicas, enquanto que estudos realizados anteriormente em condições termofílicas e aeróbias com sistemas de crescimento suspenso davam uma eficiência baixa na remoção da matéria orgânica.

A Figura 2.4 apresenta o diagrama processual da instalação laboratorial utilizada no estudo.

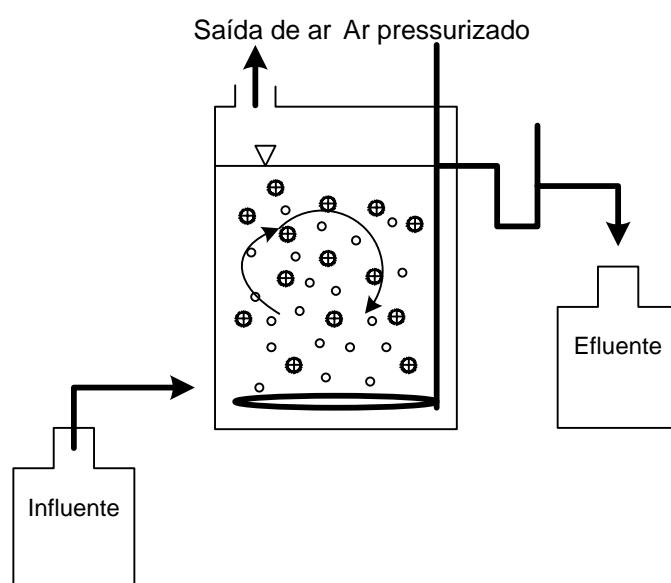


Figura 2.4 – Esquema laboratorial do reactor MBBR utilizado no tratamento de efluentes de indústrias de pasta e papel.

O reactor utilizado tinha um volume de 8,55 L e os elementos de enchimento ocupavam 58% do seu volume, o que corresponde a 11% do volume de líquido. A agitação e o arejamento foram efectuados por meio de ar comprimido com arejadores cerâmicos colocados na base do reactor. O reactor foi inoculado com lama activada (36 gSSV) de uma instalação à escala real que efectua o tratamento de efluentes da indústria da pasta de papel. O TRH foi gradualmente diminuindo desde um valor inicial de 30 h para um valor de 14 h, após 70 dias de operação. Inicialmente as cargas orgânicas aplicadas ao reactor foram de 1,5 a 2  $\text{kgCQO} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ , aumentando gradualmente até um valor máximo de 3,8  $\text{kgCQO} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ , após 70 dias de operação. Cerca de 60-65% do CQO solúvel foi removido ao longo de toda a experiência, dando taxas de degradação de 1,5 a 2,4  $\text{kgCQO} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ . O pH no reactor apresentava valores na ordem dos 8,0-8,5.

O processo termofílico aeróbio removeu a mesma percentagem de CQO que o tratamento

Universidade de Aveiro

anaeróbio termofílico, indicando que todo o CQO biodegradável que poderia ser removido sob condições termofílicas, foi removido em ambos os casos.

No tratamento de efluentes provenientes de matadouros, pelo processo aeróbio com filme suspenso, as taxas de remoção de  $CQO_{solúvel}$  foram cerca de 10 vezes superiores em condições termofílicas (52C e 58C) do que sob condições mesofílicas. Isto sugere que as taxas de remoção mais elevadas sejam obtidas em processos termofílicos em vez de processos mesofílicos.

### 2.2.3 Tratamento secundário de efluentes domésticos (Rusten B. et al., 1998)

Foi utilizado um reactor do tipo MBBR/SCR (*Moving Bed Biofilm Reactor/Solids Contact Reaeration*), para uma nova estão de tratamento de efluentes domésticos que serve uma população de 200000 habitantes equivalentes em Moa Point na Nova Zelândia. A diferença entre este novo sistema e o reactor MBBR é que as lamas biológicas passam por um tanque de rearejamento para não perderem actividade, juntam-se ao efluente do reactor MBBR num tanque de contacto com arejamento (SCR) do tipo lamas activadas. Existe um sedimentador secundário, e as lamas sedimentadas são recirculadas para o tanque de rearejamento.

O enchimento utilizado foi o KMT feito de polietileno e com uma massa volmica de  $0,96 \text{ g.cm}^{-3}$  ( $d=10 \text{ mm}$ ;  $h=7 \text{ mm}$ ). Cerca de 70% do volume do reactor vazio foi ocupado com estes elementos, o que corresponde a cerca de 10% do volume total do reactor quando está em operação.

O efluente a tratar tem um CQO que varia entre os 400 e 500  $\text{mg.L}^{-1}$ , um  $CBO_5$  que varia entre 200 e 300  $\text{mg.L}^{-1}$  e  $SS \sim 240 \text{ mg.L}^{-1}$ .

A Figura 2.5 apresenta um esquema simplificado da instalação  escala piloto utilizada neste estudo.

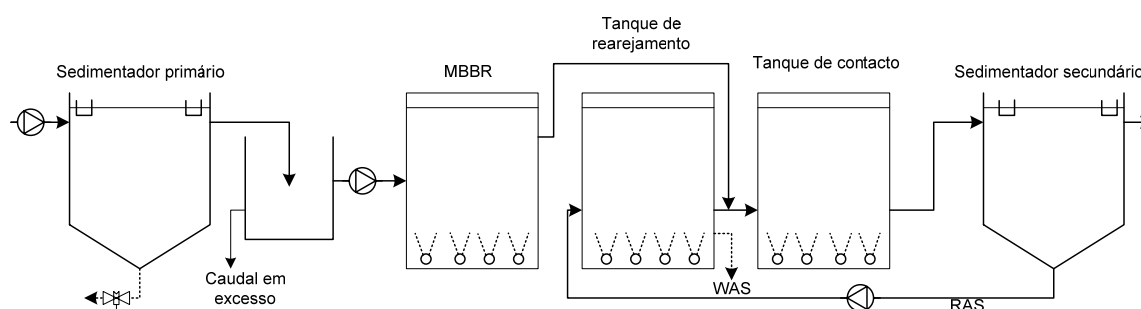


Figura 2.5 – Esquema simplificado do MBBR/SCR  escala piloto. (WAS – *Waste Activated Sludge*, RAS – *Return Activated Sludge*).

O sedimentador primário e secundário têm um diâmetro de 1,6 m e uma altura máxima de 1,7 m, o reactor MBBR tem uma altura de 1,7 m e um volume que varia entre 0,6 e 1,0 m<sup>3</sup>, o tanque de contacto e o tanque de rearejamento ocupam um volume de 0,6 m<sup>3</sup> e têm uma altura de 1,7 m.

Os arejadores do reactor MBBR são tubos com furos de 4 mm de diâmetro. O arejamento é controlado pela concentração em oxignio dissolvido, sendo no caso do MBBR igual a 3 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> e no SCR de 2 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.

Os diferentes ensaios compreenderam as cargas orgânicas no MBBR entre 2,7 e 16,2 kgBOD<sub>5</sub>.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, baseados no volume total molhado do reactor. O TRH na etapa SCR variou entre 2,1 a 6,4 dias.

A remoção de CQO esteve próxima dos 80% tendo como base o CQO<sub>solúvel</sub> no efluente do MBBR.

Baseado nos resultados obtidos à escala piloto,  possível obter um efluente final com uma concentração inferior a 10 mgCBO<sub>5</sub>.L<sup>-1</sup>, para uma carga orgânica de 15 gCBO<sub>5</sub>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> (5,0 kgCBO<sub>5</sub>.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>) na etapa do MBBR e um SRT (*mean cell residence time*) de 3 dias na etapa SCR.

Em conclusão, o processo demonstrou robustez e ser uma alternativa compacta para o tratamento secundário de efluentes municipais.

## 2.2.4 Tratamento de efluentes provenientes de fábricas de produção de papel de jornal (Broch-Due et al., 1997)

O objectivo principal do estudo foi avaliar,  escala piloto, a influência do TRH e da temperatura de operação na remoção de mteria orgânica e na produção de lamas em ensaios realizados com um reactor MBBR no tratamento de efluentes de fábricas de pasta de papel para jornal. Um segundo objectivo foi averiguar em que medida o tratamento químico terciário melhoraria a qualidade do efluente final.

Os efluentes utilizados foram retirados do clarificador primário de três fábricas integradas, com produção de pasta e de papel, todas produzindo papel de jornal, apresentando as seguintes características:

Fábrica A: Pasta termomecânica com peróxido de hidrognio como agente branqueador e fabrico

Universidade de Aveiro

de papel de jornal standard e melhorado. As características do efluente clarificado eram as seguintes:

$CQO_{total} = 3400 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $CQO_{solúvel} = 2600 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $CBO_{7total} = 1600 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $CBO_{7solvel} = 1300 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $SST = 400 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $pH = 5,2$ .

Fábrica B: Pasta termomecânica com hidro sulfito como agente branqueador e fabrico de papel de jornal. As características do efluente clarificado eram as seguintes:

$CQO_{total} = 2000 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $CQO_{solúvel} = 1700 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $CBO_{7total} = 750 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $CBO_{7solvel} = 650 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $SST = 150 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $pH = 4,8$ .

Fábrica C: Pasta termomecânica com hidro sulfito como agente branqueador e fabrico de papel de jornal. As características do efluente clarificado eram as seguintes:

$CQO_{total} = 3050 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $CQO_{solúvel} = 2250 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $CBO_{7total} = 1150 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $CBO_{7solvel} = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $SST = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $pH = 4,8$ .

A Figura 2.6 representa o diagrama processual esquemático da unidade piloto usada neste estudo.

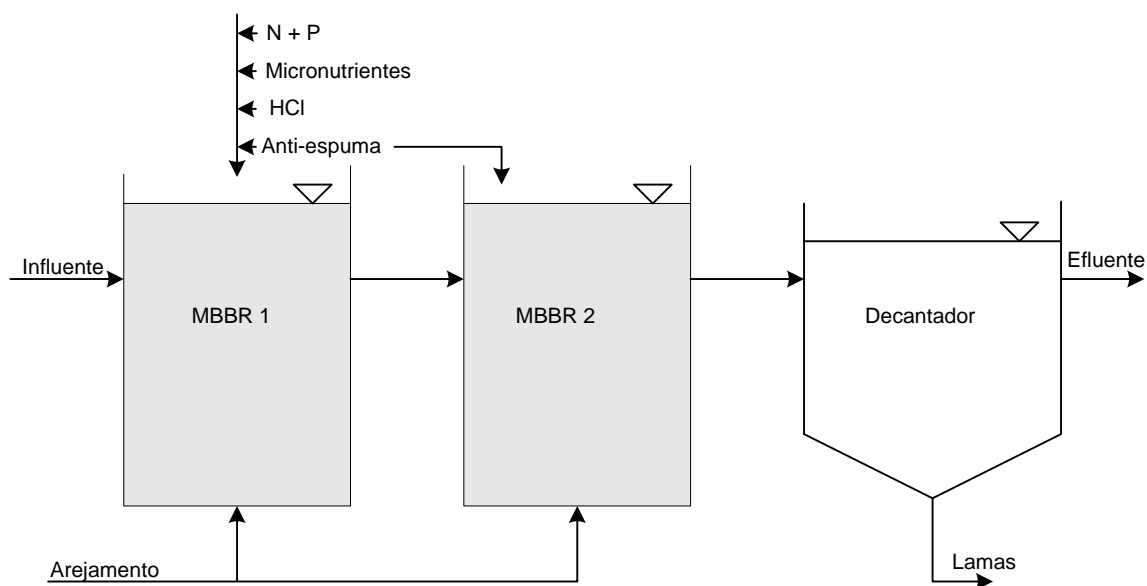


Figura 2.6 – Diagrama da unidade piloto utilizada no tratamento de efluentes provenientes de fábricas de produção de papel de jornal.

Como se pode observar na Figura 2.6, a instalação piloto  constituída por dois reatores em série seguidos de um decantador. O volume útil de cada reator é de cerca de  $0,5 \text{ m}^3$ , e o volume do decantador   $1,5 \text{ m}^3$ . Ambos os reatores foram cheios com elementos de enchimento em cerca

de 70% do seu volume em vazio. O caudal de influente, o oxignio dissolvido no Reactor 1 e a temperatura no Reactor 1 e 2 foram continuamente monitorizados. O primeiro reactor estava equipado com um sistema de neutralização, que consoante o pH do influente fosse alto ou baixo, adicionava ácido clorídrico (7%) ou hidróxido de sódio (10%) respectivamente, de forma a manter o influente neutro. Ao influente eram também adicionados os nutrientes azoto e fósforo. Sempre que houve necessidade foi utilizado um anti-espumante em ambos os reactores. O caudal de ar para o arejamento também foi continuamente monitorizado.

Na fase de arranque dos reactores, ambos foram cheios com efluente e inoculados com lamas provenientes do clarificador primário. O azoto e o fósforo foram adicionados e o pH ajustado para 7. Passados 2 ou 3 dias, a actividade biológica começou a ser observada e, a partir da o reactor passou a ser alimentado de uma forma contínua.

O efluente proveniente da Fábrica A foi testado com seis caudais diferentes, correspondendo a TRH de 4,2 a 30,6 h, representando uma carga orgânica em ambos os reactores entre 2,7 e 17,8  $\text{kgCQO}_{\text{total}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ . A temperatura dos reactores variou entre 30 e 35 C e 23 e 31 C nos reactores 1 e 2 respectivamente. A eficiência da remoção variou entre 66–82%.

O efluente B foi testado a um caudal constante, correspondendo a um TRH de 4,2 h, representando uma carga orgânica em ambos os reactores de 10  $\text{kgCQO}_{\text{total}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ . As temperaturas de operação dos reactores foram iguais às utilizadas no tratamento do efluente da Fábrica A. A redução da temperatura no reactor de 31,4 para 21,9 C reduziu a remoção de CQO de 65% para 48%. A maior taxa de remoção atingida foi de 72% a uma temperatura de 33,1C.

O efluente C foi testado com cinco caudais diferentes, correspondendo a TRH de 2,5 a 20,5 h, representando uma carga orgânica em ambos os reactores de 3,5 a 26,9  $\text{kgCQO}_{\text{total}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ .

Com dois reactores em série obtm-se melhores taxas de remoção de CQO do que num tratamento só com um reactor. Os resultados das três séries de ensaios demonstraram que o tratamento deste tipo de efluentes utilizando o MBBR é bastante satisfatório, porque promove uma redução da matéria orgânica com TRH's relativamente baixos. Com um TRH de 4-5 h, são atingidas reduções de  $\text{CQO}_{\text{total}}$  e  $\text{CBO}_{7\text{total}}$  de 65-75% e 85-95% respectivamente. Os resultados obtidos foram afectados pelo mau funcionamento do decantador secundário, pelo que as percentagens de remoção obtidas podiam ser efectivamente melhores.

### 2.2.5 Tratamento de efluentes vínicos (Bartra E. et al., 1998)

Os objectivos deste estudo foram otimizar as condições para o desenvolvimento do biofilme em meios de enchimento de plástico e encontrar os parâmetros operacionais que conduzem ao melhor rendimento destes reactores a operar à escala laboratorial e no tratamento de efluentes vínicos.

Para isso foram realizados ensaios em reactores com volume de 2 e 8 L respectivamente. O enchimento utilizado é semelhante ao *Kaldnes* já referido em estudos anteriores. Os ensaios realizados no reactor de 2 L tiveram o objectivo de observar o crescimento da biomassa nos elementos de enchimento para diferentes condições de operação. Foram realizados ensaios com e sem agitação dos reactores e as cargas orgânicas aplicadas foram 6, 8, 10 e 15 kgCQO.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. O meio de enchimento ocupava 70% do volume do reactor vazio.

Os ensaios realizados no reactor de 8 L tiveram o objectivo de avaliar a aplicabilidade do reactor MBBR no tratamento de EVs. O meio de enchimento ocupou 50% em volume do reactor vazio e foram aplicadas cargas orgânicas de 2, 4 e 6 kgCQO.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. A carga orgânica aplicada ao reactor foi incrementada sempre que se alcançou um estado estacionário relativamente ao CQO de saída.

Os ensaios realizados no reactor de 2 L permitiram demonstrar que a fixação da biomassa neste tipo de suportes é dependente das condições de agitação do efluente. Com efeito, quando a agitação  forte a quantidade de biomassa no interior e  superfície dos elementos é substancialmente inferior  obtida no caso em que a agitação  reduzida.  medida que a carga orgânica aplicada foi incrementada observou-se um aumento da espessura do biofilme.

Os ensaios efectuados no reactor de 8 L demonstraram que o melhor compromisso rendimento de depuração/colonização é obtido quando a carga orgânica aplicada era 2 kgCQO.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, correspondendo a uma percentagem de remoção de CQO de 88%. Quando o reactor operou com 6 kgCQO.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> verificou-se que a quantidade de biomassa era insuficiente para alcançar os critérios descarga do efluente no meio receptor hídrico, apesar da colonização do meio de enchimento ser total e a percentagem de remoção de CQO não ser superior a 38%.



## Capítulo 3 Metodologia

“Aquilo que guia e arrasta o mundo não são as máquinas, mas as ideias”

Victor Hugo





### 3.1 Descrição do esquema laboratorial

De forma a analisar a aplicabilidade de um reactor MBBR no tratamento de efluentes vínicos, comparar o seu desempenho quando são utilizados meios de enchimento com diferentes características e estudar a influência da recirculação de lamas neste tipo de sistemas, foram construídos cinco reactores à escala laboratorial, cada um com um volume total de 6,3 L (5 L de volume útil) e três sedimentadores. As dimensões das unidades laboratoriais são as indicadas no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 – Dimensões das unidades laboratoriais.

Reactor		Sedimentador	
$h_{total}$	95 cm	$h_{total}$	18 cm
$h_{útil}$	75 cm	diâmetro	9,2 cm
diâmetro	9,2 cm	$V_{total}$	0,84 L

O que distingue os reactores é o tipo de enchimento utilizado em cada um deles e a existência de recirculação de lamas provenientes do sedimentador. O 1 e o 4 reactores, denominados MBBR 1 e MBBR 4, têm um tipo de enchimento comercialmente denominado de *Bioflow 9*, com uma massa volmica de 145 kg.m<sup>-3</sup>, uma área superficial específica de 800 m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup>, diâmetro de 9 mm e altura de 7 mm. Nos 2 e 5 reactores, o MBBR 2 e o MBBR 5, foi utilizado o enchimento *Bioflow 40* que tem uma massa volmica de 91 kg.m<sup>-3</sup>, área superficial específica de 305 m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup>, diâmetro 40/45 mm e altura de 35 mm. O 3 reactor não possui qualquer tipo de enchimento simulando um reactor de lamas activadas convencional (L.A) e a sua utilização tem por objectivo servir como reactor de referência.

Nos reactores MBBR cerca de 50% do volume do reactor em vazio foi ocupado com os elementos de enchimento, o que corresponde a cerca de 10% do volume efectivo do reactor.

A Figura 3.1 permite visualizar os dois tipos de enchimento utilizados, mostrando a grande diferença existente entre o *Bioflow 9* e o *Bioflow 40*.



Figura 3.1 - Enchimento *Bioflow 9* e enchimento *Bioflow 40* respectivamente.

A Figura 3.2 apresenta o esquema da instalação laboratorial utilizada nos reactores MBBR 1, MBBR 2 e LA (este último reactor sem enchimento).

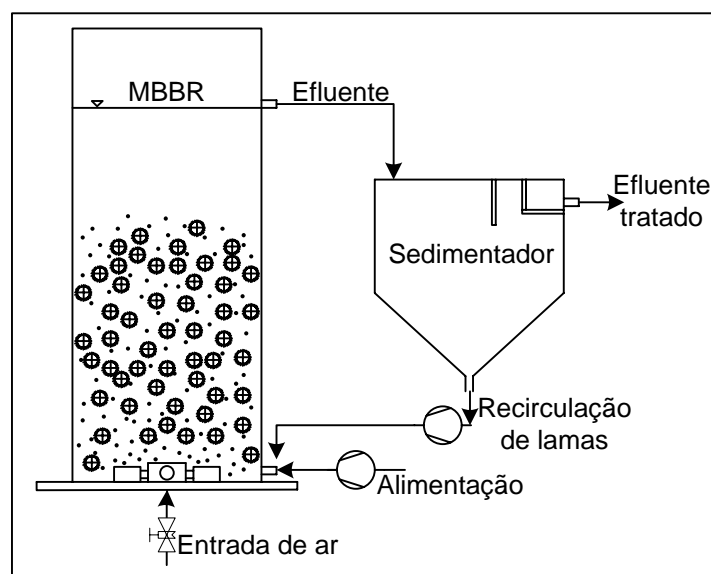


Figura 3.2 – Esquema da instalação laboratorial.

Pela observação do esquema da Figura 3.2, é possível compreender que o efluente vínico entra na base do reactor, bem como as lamas provenientes do sedimentador. O arejamento é efectuado por intermédio de quatro difusores de aquário colocados na base do reactor. O ar é proveniente da rede, gerado por um compressor. O efluente tratado sai na parte superior do reactor, sendo encaminhado para um sedimentador.

O esquema laboratorial dos reactores MBBR 4 e MBBR 5 é igual ao apresentado na Figura 3.2 com excepção da corrente de recirculação das lamas decantadas.

A alimentação e a recirculação dos reactores são efectuadas através de bombas peristálticas, de funcionamento contínuo. Todas as ligações foram efectuadas com tubos de silicone com um diâmetro interno de 8 mm e diâmetro externo de 12 mm.

## 3.2 Condições de arranque e operação dos reactores

O arranque dos reactores foi iniciado introduzindo em cada um deles 8000  $mgSSV$  de lamas biológicas recolhidas na corrente de recirculação do tanque de lamas activadas de uma Estação de tratamento de efluentes domésticos situada em Aveiro, tendo sido garantindo uma concentração de oxigénio dissolvido não inferior a  $1,5\ mgO_2.L^{-1}$  dentro dos reactores. Os reactores só foram alimentados com efluente vínico 24 horas após a sua inoculação e com uma carga orgânica volumétrica de  $0,3\ kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ . O caudal da alimentação de cada um dos reactores foi  $0,21L.h^{-1}$ , o que corresponde a 24 h de TRH e o caudal de recirculação de lamas foi de  $0,50\ L.h^{-1}$ .

Foram adicionados nutrientes à alimentação numa razão de 100:5:1 em  $CBO_5:N:P$  respectivamente. O azoto foi adicionado na forma de ureia  $((NH_2)_2O)$  e o fósforo na forma de fosfato de trisódio dodecahidratado  $(Na_3PO_4.12H_2O)$ . O pH da alimentação foi acertado entre 7,0 e 7,5 com uma solução de NaOH 35% (hidróxido de sódio).

A carga orgânica da alimentação foi incrementada sempre que se atingiu o estado estacionário, ou seja, quando o CQO solúvel à saída do reactor se tornou constante. O plano inicial de cargas estabelecido está representado no Quadro 3.2.

Quadro 3.2 – Condições operacionais a aplicar aos reactores aeróbios.

Carga orgânica ( $kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ )	TRH ( $h$ )
0,3	24
0,6	24
1,2	24
3	24
4,5	24
6,0	24
7,0	24
8,5	24
9	24
10	24

Os efluentes utilizados durante os ensaios laboratoriais são provenientes da Quinta do Sol, na Régua, na vindima de 2004 e da Quinta do Bomfim, no Pinhão, após a 1ª trasfega, em Novembro de 2005. A adega da Quinta do Bomfim é de menor dimensão do que a Quinta do Sol. Ambos os efluentes foram caracterizados e posteriormente conservados em bidons de 30 L numa arca

congeladora a uma temperatura de -11 °C. O Quadro 3.3 apresenta as principais características de ambos os efluentes utilizados.

Quadro 3.3 – Caracterização do efluente vínico.

	pH	CQO <sub>total</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	CQO <sub>solúvel</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	CBO <sub>5</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	SST (mg.L <sup>-1</sup> )	SSV (mg.L <sup>-1</sup> )	Azoto Kjeldahl (mg.L <sup>-1</sup> )	Fósforo total (mg.L <sup>-1</sup> )
Qt. Sol	4,5	10 100	8 400	1 500	364	325	27	4,5
Qt. Bonfim	5,88	13 900	13 200	2 900	212	183	10,5	0

As quantidades de efluente utilizado em cada alimentação, bem como as quantidades de (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O e Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O necessárias são indicadas no Quadro 3.4.

Quadro 3.4 – Composição da alimentação dos reactores.

Carga Orgânica (kg.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> )	CQO alimentação solúvel (mg.L <sup>-1</sup> )	Efluente da Qt. Sol		Efluentes da Qt. Bonfim	
		(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O (mg.L <sup>-1</sup> )	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O (mg.L <sup>-1</sup> )	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O (mg.L <sup>-1</sup> )	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O (mg.L <sup>-1</sup> )
0,3	300	3,076	3,874	8,651	10,678
0,6	600	6,153	7,748	17,302	21,357
1,2	1200	12,305	15,495	34,603	42,714
3,0	3000	30,763	38,737	86,508	106,785
4,2	4200	43,068	54,232	121,110	149,499
5,7	5700	58,450	73,601	164,364	202,892
7,5	7500	76,908	96,843	216,269	266,963
9,0	9000	92,290	116,212	259,522	320,356
10,0	10000	102,544	129,124	288,358	355,951

### 3.3 Monitorização da operação dos reactores

A operação dos cinco reactores foi controlada através da monitorização de vários parâmetros, sendo de destacar os seguintes:

- pH;
- O<sub>2</sub> dissolvido no topo dos reactores;
- Temperatura no interior dos reactores;
- CQO<sub>solúvel</sub> da alimentação e do efluente;

#### Universidade de Aveiro

- SST e SSV dentro dos reactores e  saída de cada um dos sedimentadores;
- $\text{CBO}_5$  solúvel da alimentação e do efluente;
- N e P da alimentação e do efluente.

Os parâmetros monitorizados diariamente foram o pH  entrada e saída dos reactores, bem como o  $\text{O}_2$  dissolvido. O teor em sólidos (SST e SSV) foi analisado semanalmente e os  $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$  da alimentação e do efluente de dois em dois dias.

Sempre que se atingiu um estado de funcionamento que poderia traduzir um estado estacionário, foram quantificados os seguintes parâmetros na alimentação e no efluente:  $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$ ,  $\text{CBO}_5$  solúvel, N, P.

As análises físico-químicas foram efectuadas segundo as metodologias descritas na 19<sup>a</sup> Edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Os parâmetros SST e SSV foram determinados utilizando os Métodos 2540 D e 2540 E, respectivamente. O  $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$  determinou-se com a utilização do Método 5220 D, habitualmente designado de Método Colorimétrico. O parâmetro N foi determinado pelo Método 4500 B e o parâmetro P pelo Método 4500 E (Método do cido Ascórbico).

A análise do  $\text{CBO}_5$  foi efectuada utilizando o sistema *Oxitop* da marca VWR. O pH foi medido num titulador automático *Mitsubishi* GT-06 que utiliza um eléctrodo de pH de xerolite, e o  $\text{O}_2$  dissolvido é medido com um aparelho *Consort* C-515, utilizando uma sonda *Consort* SZ 10T.

### 3.4 Fases do trabalho experimental

O trabalho experimental dividiu-se em duas etapas principais:

- Estudos do comportamento hidráulico dos reactores através da realização de ensaios de *tracer*.
- Estudo das condições operatórias dos reactores;

Na primeira etapa pretendeu-se avaliar o comportamento hidráulico dos três reactores, bem como o grau de mistura entre o substrato e a biomassa. Nesse sentido foram efectuados ensaios de *tracer* em duas fases distintas; quando os reactores operavam sem biomassa e na operação com biomassa. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições de operação dos reactores descritas anteriormente.

O objectivo da segunda etapa foi analisar a aplicabilidade de um reactor MBBR, a operar com um TRH de 24 horas, no tratamento de efluentes vínicos e determinar a carga orgânica limite.

## Capítulo 4 Ensaaios de *Tracer* e Modelização Hidráulica

“Relativamente ao mundo real, a imagem que a ciência constrói do mundo, tal qual ela decorre das nossas experiências, o mundo dos fenómenos, não constitui nunca, senão uma aproximação, um modelo mais ou menos conseguido (...).”

(Max Planck, *in* L’Image du Monde dans la Physique Moderne)





## 4.1 Introdução

Os ensaios de *tracer* foram realizados com o objectivo de determinar o comportamento hidráulico dos reactores e o grau de mistura entre o substrato e a biomassa. O facto dos reactores terem um comportamento desviante do ideal, principalmente no que respeita a perfis de velocidade e perfis de transferência de massa, pode distorcer a cinética das reacções, tornando a análise dos reactores e o seu *scale up* difíceis de concretizar.

O desvio  idealidade pode ser causado por perfis de velocidade não uniformes, por flutuações de velocidade devido à difusão molecular, por curto-circuitos, *by – passing* ou *channeling* dos fluidos, pela presença de zonas mortas causadas pela forma e constituição do reactor ou até mesmo como resultado da agitação e do arejamento.

Para determinar o modelo de escoamento dos reactores  necessário determinar a distribuição dos tempos de residência no reactor. A obtenção da distribuição dos tempos de residência é efectuada aplicando uma técnica de estímulo-resposta. Esta técnica impo uma variação na concentração do *tracer* na corrente de entrada do reactor e a observação da resposta correspondente na corrente de saída do mesmo (Wen C. Y. et al., 1975).

Existem vários tipos de perturbações que podem ser aplicadas ao sistema: degrau, impulso, sinusoidal, rampa e parabólica.

A análise da resposta obtida ao estímulo no *input* será comparada com a resposta ideal que seria obtida por diferentes modelos matemáticos que traduzem o comportamento de diferentes tipos de reactores, sendo assim possível seleccionar o ou os modelos que mais se aproximam da resposta obtida do reactor real.

Dentro dos modelos de escoamento homogneo, ou seja, sistemas constituídos por apenas uma fase, existem diferentes tipos de classificação: modelos de dispersão, modelos de compartimentos e modelos combinados (Wen C. Y. et al., 1975). Os modelos de dispersão delineiam uma analogia entre a difusão e a mistura, comparando o comportamento do reactor real com o afastamento do comportamento do reactor tubular. Os modelos de compartimentos comparam o comportamento do reactor real a *n* reactores de mistura perfeita iguais em série. Os modelos combinados conjugam os modelos anteriores aliados aos efeitos de curto-circuito, *by-passing* e zonas mortas.

Neste estudo a análise da resposta obtida nos ensaios efectuados aos reactores laboratoriais a operar com e sem biomassa foi comparada com a resposta dada pelos modelos combinados.

## 4.2 Funções de Distribuição de Tempos de Residência

Existem quatro tipos de funções de distribuição de idades. A Função I é uma função de distribuição interna de idades dos elementos de fluido do sistema, a Função E  uma função de distribuição de idades dos elementos de fluido  saída do reactor, a Função F é uma função cumulativa de distribuição de idades dos elementos de fluido  saída do reactor e, por fim, a Função H, definida como uma função cumulativa complementar,  também uma função de distribuição interna de idades.

Experimentalmente a função F pode ser obtida pela resposta do sistema a uma perturbação em degrau na concentração do *tracer*  entrada do reactor, enquanto que a função E se obtm através de um estímulo em impulso. Por outro lado, a curva E corresponde à derivada da curva F.

As Equação 4.1 a Equação 4.4 representam as funções E e F em reactores de mistura perfeita e tubular, respectivamente.

$E(\lambda) = e^{-\lambda}$	Mistura Perfeita	Equação 4.1
$E(\lambda) = \delta(\lambda - 1)$	Tubular	Equação 4.2
$F(\lambda) = 1 - e^{-\lambda}$	Mistura Perfeita	Equação 4.3
$F(\lambda) = U(\lambda - 1)$	Tubular	Equação 4.4

$\lambda$  - tempo adimensional ( $\lambda = t/TRH$ )

A utilização de um estímulo em impulso , regra geral, mais conveniente do que uma perturbação em degrau, particularmente em ensaios realizados à escala real. No entanto,  escala laboratorial o estímulo em impulso apresenta algumas dificuldades de execução práticas enquanto que um estímulo em degrau é facilmente executado. Por este motivo, nos ensaios realizados aos reactores laboratoriais foi efectuada uma perturbação em degrau na concentração do *tracer*  entrada dos mesmos.

## Universidade de Aveiro

As Figura 4.1 (a) e (b) representam as curvas referentes às funções  $E(t)$  e  $F(t)$  obtidas após uma perturbação em degrau ao sistema nos casos de reactores ideais de mistura perfeita e tubulares, respectivamente.

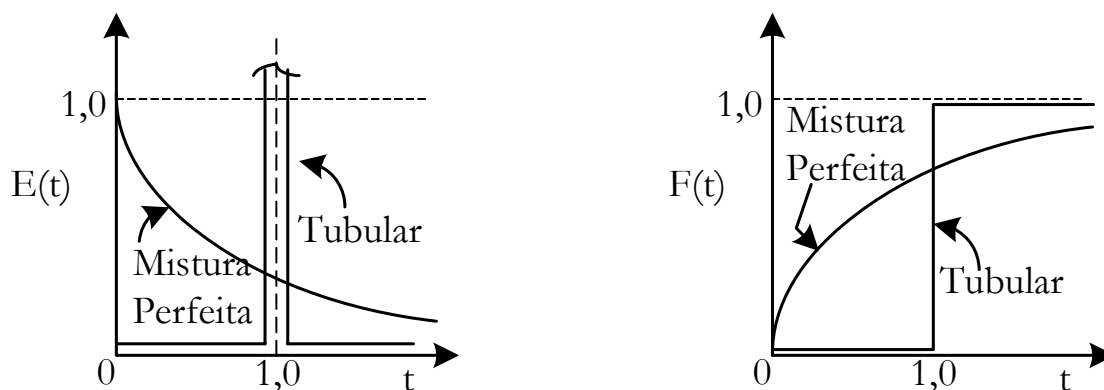


Figura 4.1 – Funções de distribuição de idades em reactores ideais.

Os desvios  idealidade traduzem-se naturalmente na alteração das equações que caracterizam os modelos representativos das situações ideais bem como na forma do gráfico de cada uma das funções.

### 4.3 Modelo Combinado

Quando os reactores têm uma geometria que não permite assegurar a simetria da trajetória dos elementos de fluido, é conveniente aplicar modelos combinados ao sistema (Wen C. Y. et al., 1975).

As zonas mortas ocorrem geralmente nos cantos dos tanques, enquanto que o fenmeno de curto-circuito pode ocorrer entre a entrada e a saída do reactor se estes estiverem muito próximos um do outro, ou se existirem caminhos preferenciais ao longo do reactor originados, por exemplo, pela presença de elementos de enchimento. A agitação do reactor tmbm pode afectar os parâmetros que caracterizam os modelos combinados, dado que o aumento da agitação pode diminuir a fracção de zonas mortas.

As Equação 4.5 a 4.7 correspondem às equações gerais da Função E dos modelos estudados considerando que não existe qualquer tipo de reacção entre o elemento de *tracer* e os

elementos de fluido do reactor. As Figura 4.2 a 4.4 representam os diagramas de fluxo dos mesmos modelos.

### Modelo de Mistura Perfeita com Zonas Mortas

$$E(\lambda) = \frac{1}{b} e^{\left(-\frac{\lambda}{b}\right)} \quad \text{Equação 4.5}$$

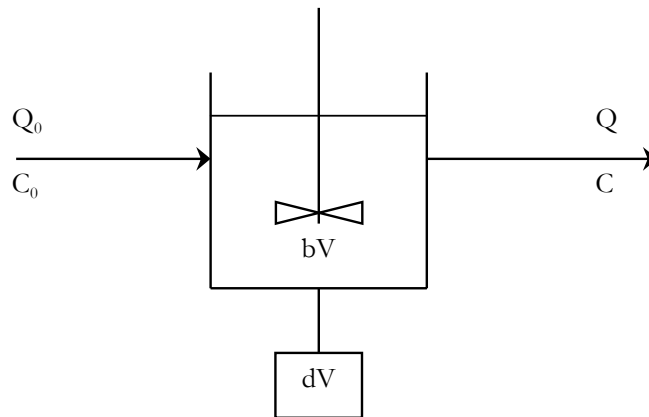


Figura 4.2 – Diagrama de fluxos do modelo de mistura perfeita com zonas mortas.

#### Legenda

$Q_0$  – caudal de alimentação no reactor;

$Q$  – caudal de saída do reactor;

$C_0$  – concentração do tracer à entrada do reactor;

$C$  – concentração do tracer  saída do reactor;

$V$  – volume do reactor;

$b$  – fracção de volume efectivo do reactor;

$d$  – fracção de volume de espaço morto.

### Modelo de Mistura Perfeita com Curto-circuito

$$E(\lambda) = \left(\frac{Q_1}{Q_0}\right)^2 e^{\left(-\frac{Q_1}{Q_0} \cdot \lambda\right)} \quad \text{Equação 4.6}$$

Universidade de Aveiro

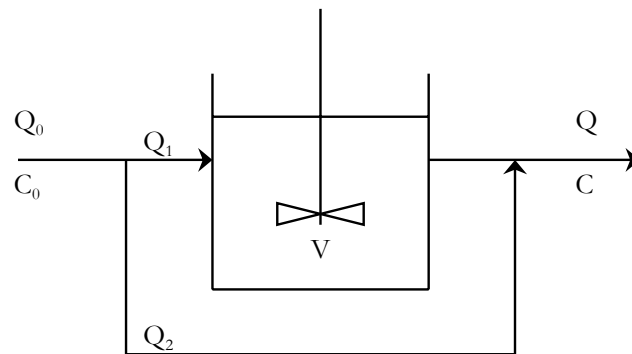


Figura 4.3 – Diagrama de fluxos do modelo de mistura perfeita com curto-circuito.

#### Legenda

$Q_1$  – caudal que efectivamente entra no reactor;

$Q_0$  – caudal de entrada no reactor;

$Q_2$  – caudal da corrente de curto-circuito.

#### **Modelo de Mistura Perfeita com Zonas Mortas e Curto-circuito**

$$E(\lambda) = \frac{\left(\frac{Q_1}{Q_0}\right)^2}{b} e^{\left(-\frac{Q_1}{Q_0} \cdot \frac{\lambda}{b}\right)} \quad \text{Equao 4.7}$$

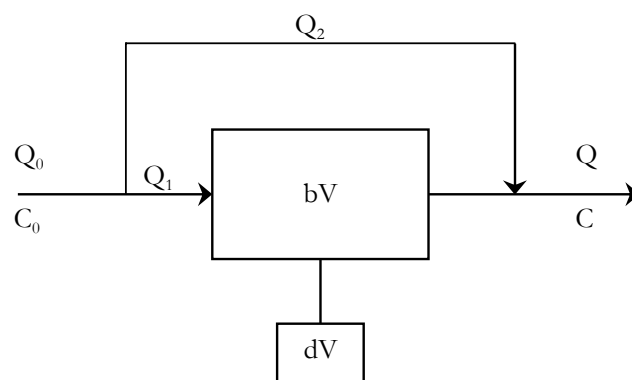


Figura 4.4 – Diagrama de fluxos do modelo de mistura perfeita com zonas mortas e curto-circuito.

O diagrama de fluxos do modelo de mistura perfeita com zonas mortas e curto-circuito bem como a equação do modelo são a conjugação dos dois modelos anteriores.

## 4.4 Apresentação dos resultados obtidos

Pelos motivos referidos anteriormente, o estímulo utilizado neste estudo foi um degrau. No entanto, o tratamento dos dados obtidos foi efectuado com base na função E, ou seja derivando a função F experimental.

O *tracer* seleccionado foi o tio, apresentado na forma de cloreto de tio (LiCl), tendo sido utilizada uma concentração  entrada do reactor de aproximadamente  $10 \text{ mgLi.L}^{-1}$ . A medição das concentrações de tio à entrada e  saída do reactor foi realizada através da espectroscopia de emissão atmica com o equipamento GBC 904 AA. Dado que as experiências com a técnica de estímulo degrau são devem ser consideradas terminadas quando se obtiverem no efluente do reactor concentrações iguais ou superiores a 95% da concentração do *tracer* na alimentação, cada ensaio deve ter uma duração equivalente a cerca de 2,5 vezes o TRH ideal (Arroja L., 1993).

O critério adoptado para as amostragens em todos os ensaios consistiu em estabelecer um número fixo de amostras discretas e instantâneas, sendo o número arbitrado 45. Assim, considerando um TRH ideal de 24 horas, cada ensaio teve a duração de 60 horas e o intervalo de tempo entre amostragens foi de 80 minutos.

Com o objectivo de facilitar a comparação entre os ensaios experimentais realizados, optou-se pela utilização de unidades adimensionais de concentração e tempo, tendo sido utilizadas as seguintes expressões:

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad \text{Equação 4.8}$$

$$\lambda = \frac{t}{TRH} \quad \text{Equação 4.9}$$

#### 4.4.1 Ensaio sem biomassa

Com os resultados experimentais obtidos nos ensaios sem biomassa, foi possível traçar os gráficos representados na Figura 4.5  Figura 4.7 referentes aos reactores MBBR 1, MBBR 2, LA, MBBR 4 e MBBR 5 respectivamente.

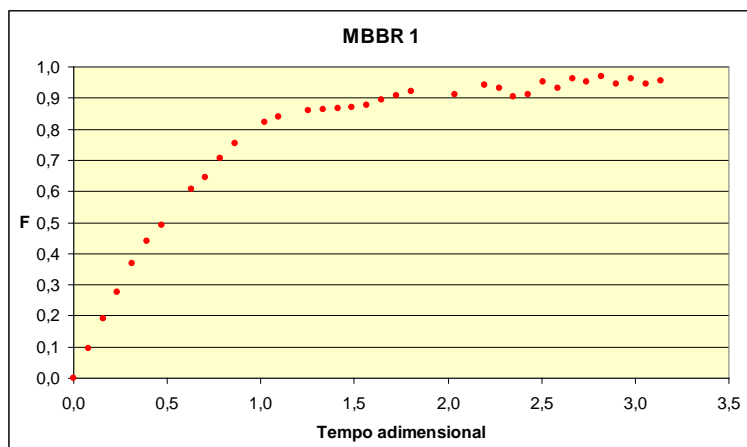


Figura 4.5 – Representação gráfica da função  $F$  em função do tempo adimensional, para o reactor MBBR 1 no ensaio sem biomassa.

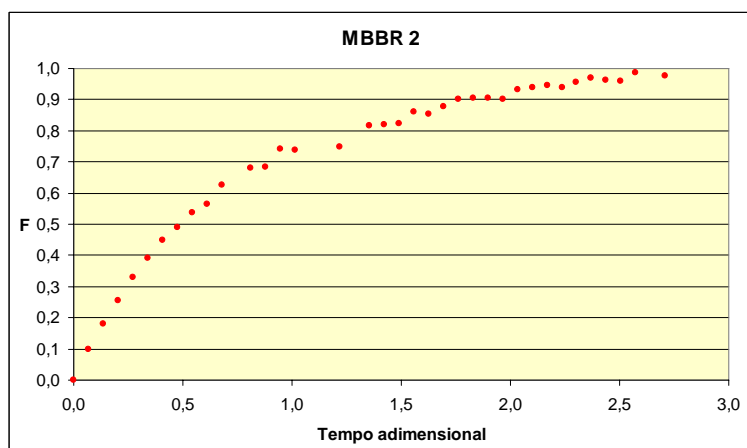


Figura 4.6 – Representação gráfica da função  $F$  em função do tempo adimensional, para o reactor MBBR 2 no ensaio sem biomassa.



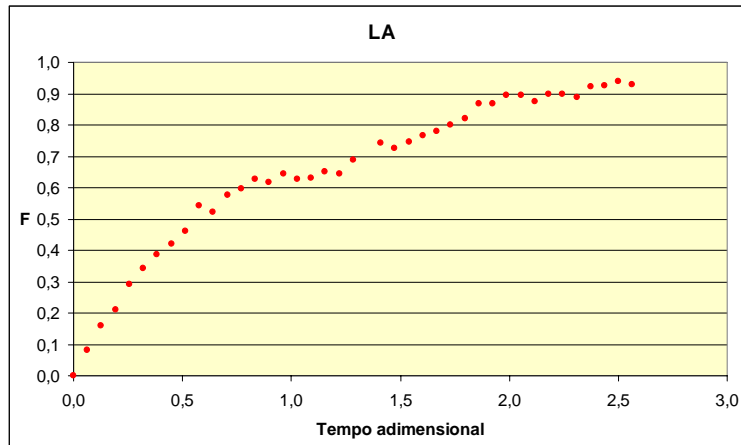


Figura 4.7 – Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor LA no ensaio sem biomassa.

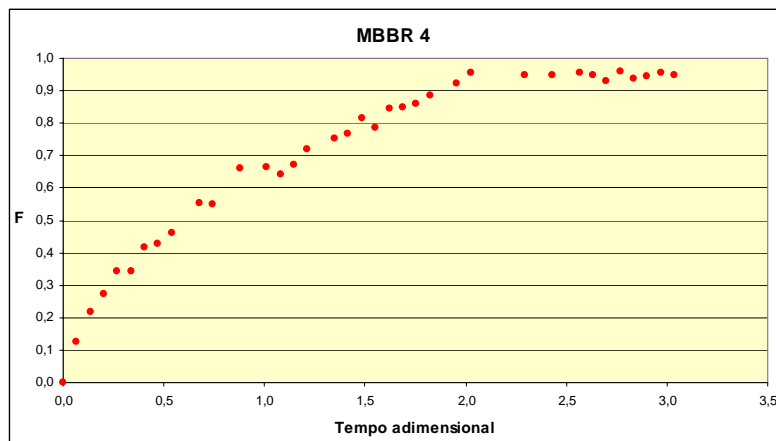


Figura 4.8 - Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor MBBR 4 no ensaio sem biomassa.

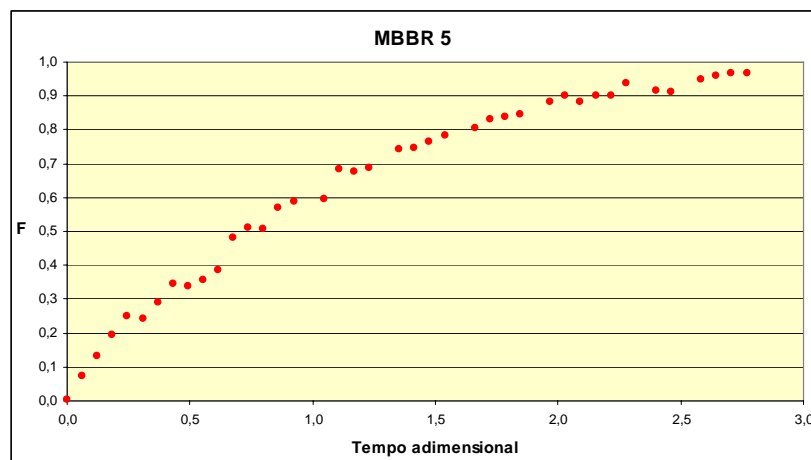


Figura 4.9 - Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor MBBR 5 no ensaio sem biomassa.

## Universidade de Aveiro

Pela observação dos gráficos das figuras anteriores  possível concluir que mais do que 95% da concentração inicial em Lítio introduzido na alimentação do reactor é obtida no efluente de saída até ao final do ensaio.

A utilização do *software Curve Expert* permitiu determinar as expressões analíticas que melhor representavam os pontos experimentais obtidos na resposta de cada reactor ao estímulo de grau aplicado. O Quadro 4.1 apresenta as equações, os respectivos parâmetros, o coeficiente de correlação  $r$  e o erro padrão  $S$  obtidos para o melhor ajuste.

Quadro 4.1 – Expressões analíticas aplicadas aos resultados experimentais dos ensaios realizados.

Reactor	MBBR 1	MBBR 2	LA	MBBR 4	MBBR 5
Tipo de Função	Associação Exponencial	Função Racional	Associação Exponencial	Associação Exponencial	Função Racional
Equação	$y = a(1 - e^{-bx})$	$y = \frac{a + bx}{1 + cx + dx^2}$	$y = a(1 - e^{-bx})$	$y = a(1 - e^{-bx})$	$y = \frac{a + bx}{1 + cx + dx^2}$
Parâmetros		$a = -0,00870$			$a = 0,00926$
	$a = 0,95966$	$b = 1,72921$	$a = 0,93956$	$a = 0,97403$	$b = 1,04263$
	$b = 1,60901$	$c = 1,35545$	$b = 1,19807$	$b = 1,18017$	$c = 0,66562$
		$d = 0,00698$			$d = 0,01770$
$r$	0,99547	0,99930	0,98622	0,99230	0,99952
$S$	0,02710	0,04139	0,01861	0,03444	0,01058

Para cada expressão analítica representada no Quadro 4.1, foi determinada a função derivada que, como já foi referido anteriormente, corresponde à função E. Posteriormente foram aplicados os modelos de mistura perfeita e modelos combinados aos pontos experimentais simulados, por aplicação das equações derivadas dos tempos adimensionais experimentais, para avaliar qual o modelo que melhor se ajustava, através da utilização do crterio de minimização do erro padrão.

Os gráficos da Figura 4.10 apresentam as curvas representativas da aplicação dos diferentes modelos aos dados experimentais simulados obtidos no reactor MBBR 1 enquanto o Quadro 4.2 apresenta os valores para os parâmetros dos modelos tetados e respectivos erros padrão.

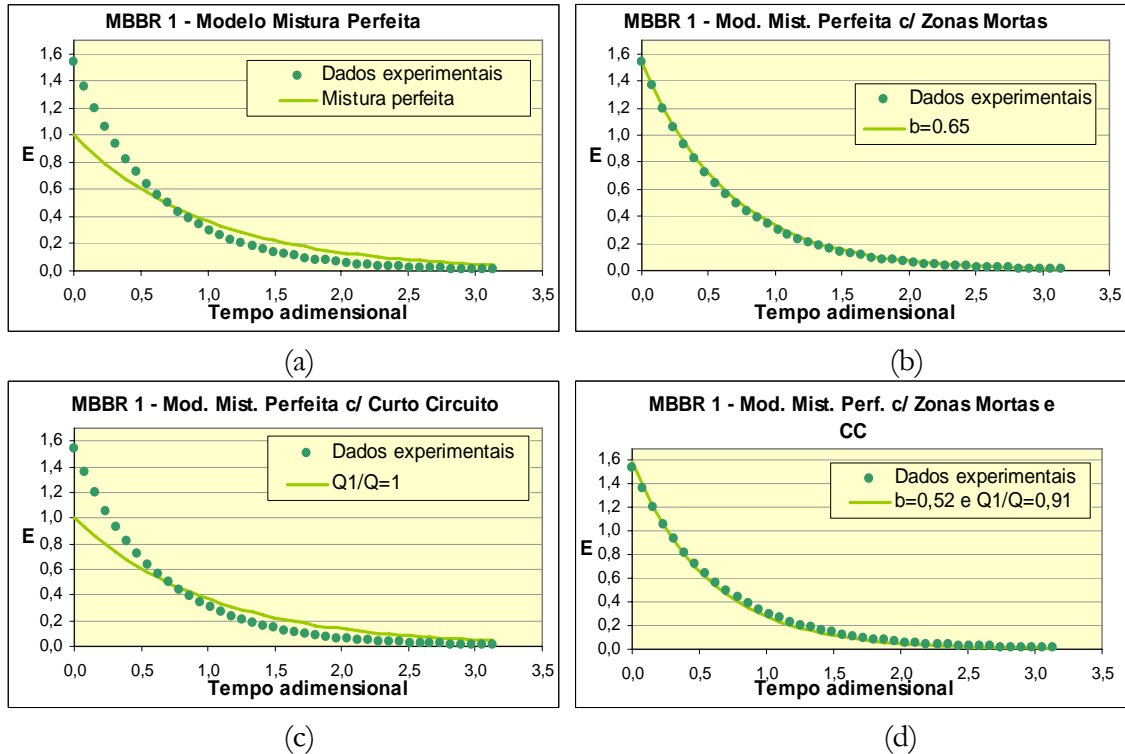


Figura 4.10 – Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 1 no ensaio sem biomassa.

Quadro 4.2 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 1 sem biomassa.

MBBR 1	Parâmetros	S
Mod. Mistura Perfeita		0,881
Mod. Mistura Perfeita com Zonas Mortas	$b = 0,65$	0,008
Mod. Mistura Perfeita com Curto-circuito	$Q_1/Q = 0,90$	0,881
Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas e Curto-circuito	$b = 0,52$	0,019
	$Q_1/Q = 0,91$	

Pela observação dos gráficos da Figura 4.10  possível concluir que o modelo que melhor se adequa aos dados experimentais do reactor MBBR 1 é o Modelo de Mistura Perfeita com Zonas Mortas (Figura 4.10(b)). Nesta situação o valor de  $S$   0,008 e, sendo a fracção de volume efectiva 0,65, significa que 35% do reactor corresponde a zonas mortas.

## Universidade de Aveiro

Os gráficos da Figura 4.11 apresentam as curvas representativas da aplicação dos diferentes modelos aos dados obtidos no reactor MBBR 2 e no Quadro 4.3 encontram-se os valores dos parâmetros dos modelos utilizados e o erro padrão.

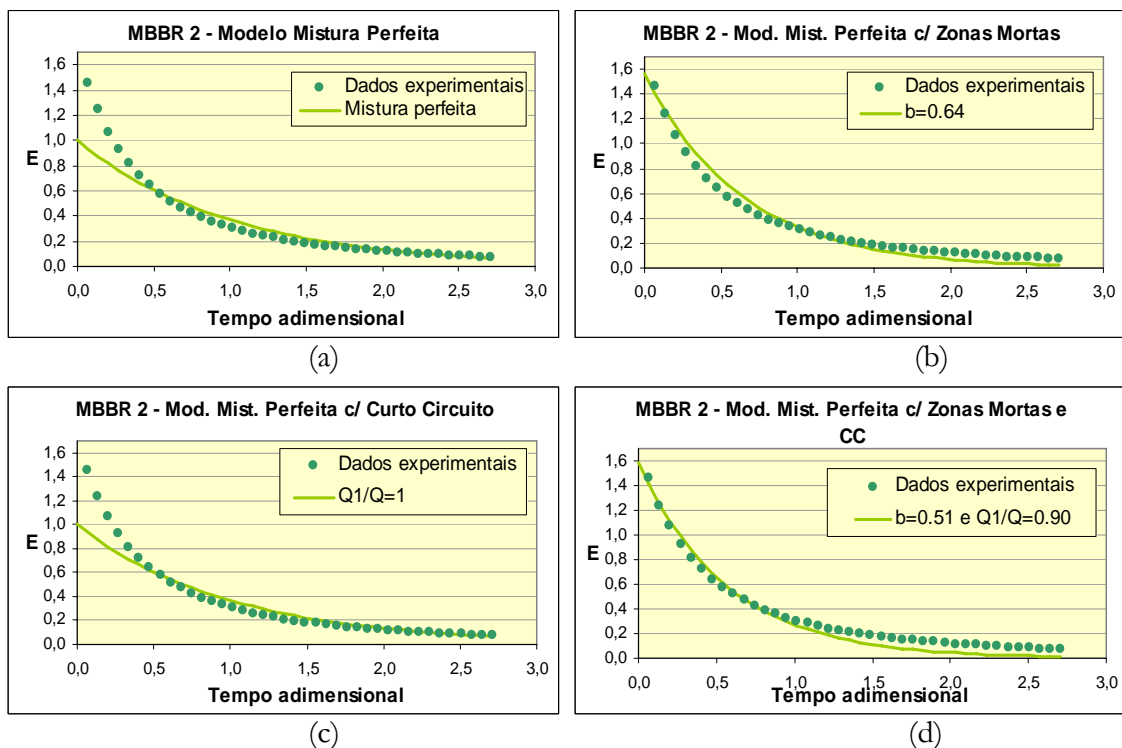


Figura 4.11 – Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 2 no ensaio sem biomassa.

Quadro 4.3 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 2 sem biomassa.

MBBR 2	Parâmetros	S
Mod. Mistura Perfeita		1,107
Mod. Mistura Perfeita com Zonas Mortas	$b = 0,64$	0,160
Mod. Mistura Perfeita com Curto-circuito	$Q_1/Q = 1$	1,107
Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas e Curto-circuito	$b = 0,51$ $Q_1/Q = 0,9$	0,161

O valor de  $S$  no Modelo mistura perfeita com zonas mortas e no Modelo mistura perfeita com zonas mortas e curto-circuito é muito aproximado, levando a concluir que o reactor MBBR 2 poderá comportar-se de ambas as formas, ou seja, ter 36% de zonas mortas ou ter 49% de zonas mortas e 10% de curto-circuito.

Seguem-se os resultados obtidos para o reactor de lamas activadas (LA) apresentados nos gráficos da Figura 4.12 e no Quadro 4.4.

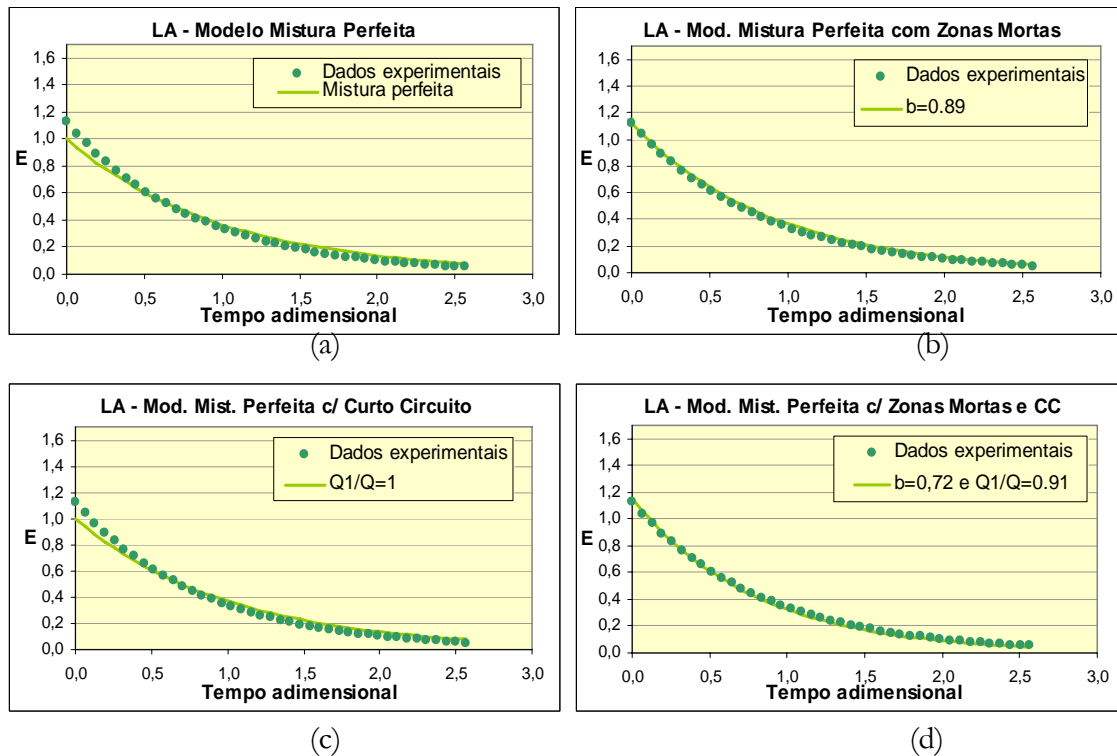


Figura 4.12 – Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor LA no ensaio sem biomassa.

Quadro 4.4 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor LA sem biomassa.

LA	Parâmetros	S
Mod. Mistura Perfeita		0,073
Mod. Mistura Perfeita c/ Zonas Mortas	$b = 0,89$	0,890
Mod. Mistura Perfeita c/ Curto-circuito	$Q_1/Q = 1$	0,073
Mod. Mist. Perfeita c/ Zonas Mortas e Curto-circuito	$b = 0,72$ $Q_1/Q = 0,91$	0,006

O modelo que melhor caracteriza os resultados experimentais do reactor LA nos ensaios sem biomassa é o modelo de mistura perfeita com 28% de zonas mortas ( $b=0,72$ ) e 9% de curto-circuito ( $Q_1/Q=0,91$ ).

A Figura 4.13 apresenta os gráficos relativos à aplicação dos diferentes modelo aos resultados experimentais do reactor MBBR 4.

## Universidade de Aveiro

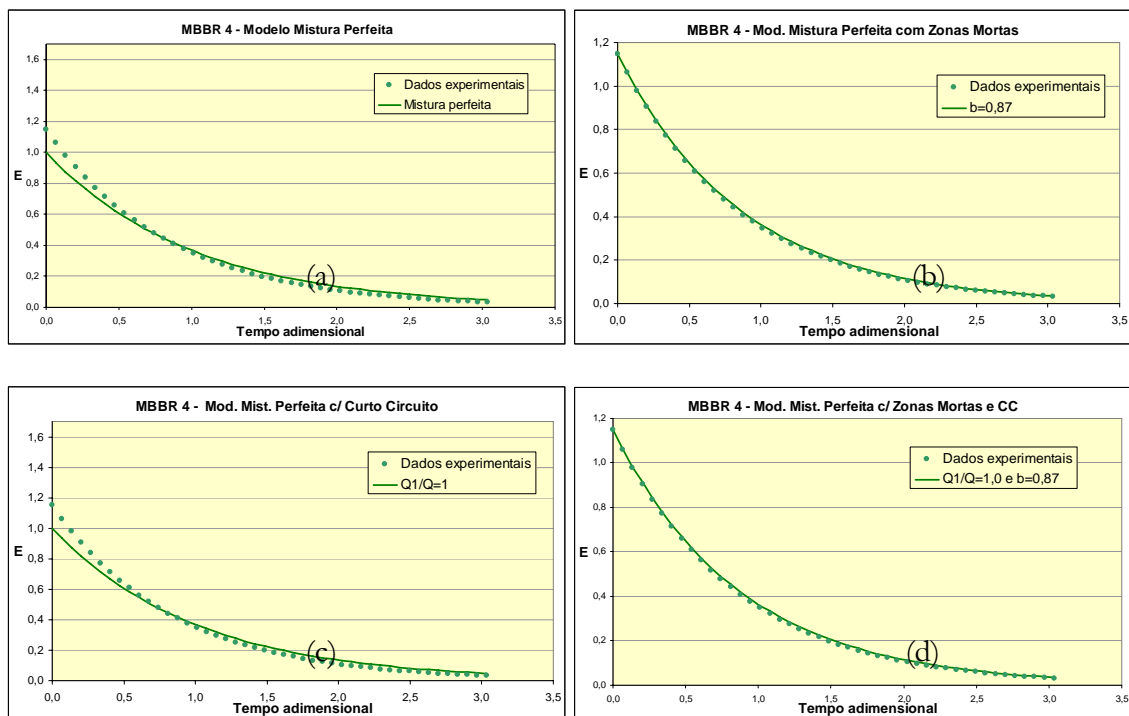


Figura 4.13 - Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 4 no ensaio sem biomassa.

Quadro 4.5 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 4 sem biomassa.

MBBR 4	Parâmetros	S
Mod. Mistura Perfeita		0,087
Mod. Mistura Perfeita c/ Zonas Mortas	$b = 0,87$	0,003
Mod. Mistura Perfeita c/ Curto-circuito	$Q_1/Q = 1$	0,088
Mod. Mist. Perfeita c/ Zonas Mortas e CC	$b = 0,87$ $Q_1/Q = 1$	0,003

Pela observação dos gráficos da figura anterior é possível concluir que o modelo que melhor se adequa aos dados experimentais do reactor MBBR 4 é o Modelo de Mistura Perfeita com Zonas Mortas (Figura 4.13(b)). Nesta situação o valor de  $S$  é 0,003 e, sendo a fracção de volume efectiva 0,87, significa que 13% do reactor corresponde a zonas mortas (Quadro 4.5).

O comportamento hidráulico e as respectivas aplicações dos modelos matemáticos para o reactor MBBR 5 são apresentados na Figura 4.14.

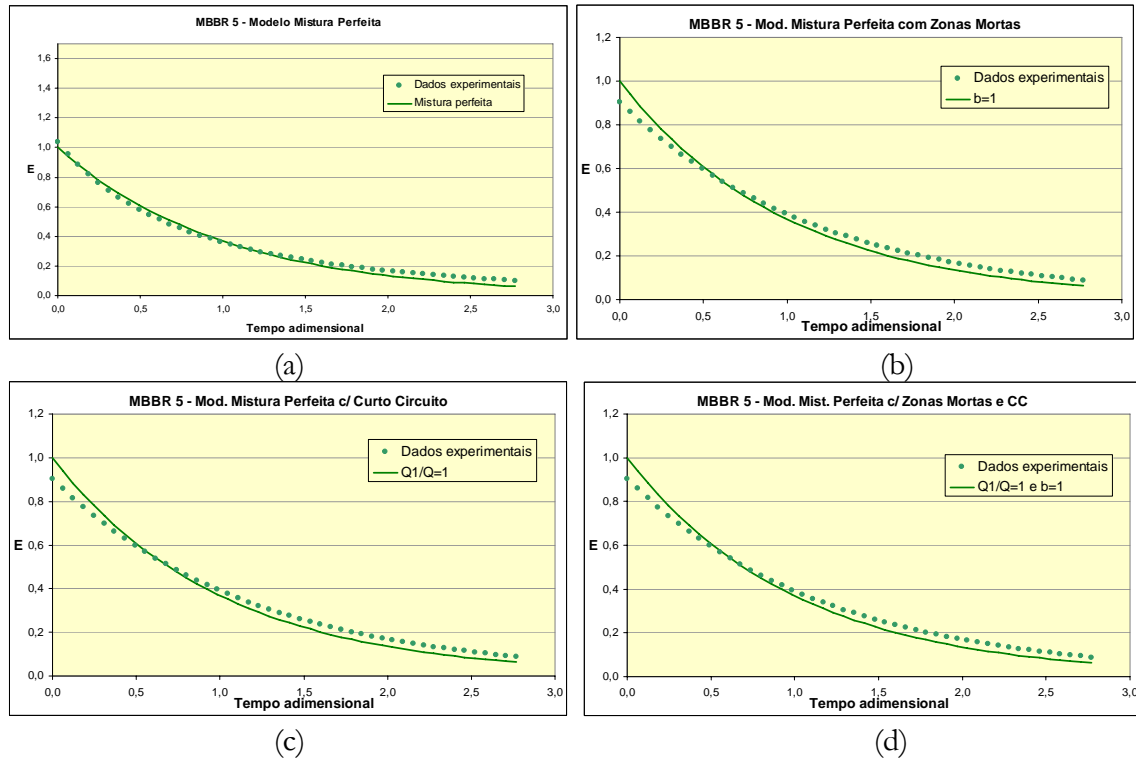


Figura 4.14 - Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 5 no ensaio sem biomassa.

Quadro 4.6 – Parâmetros dos modelos utilizados nos ensaios com o MBBR 5 sem biomassa.

MBBR 5	Parâmetros	S
Mod. Mistura Perfeita		0,058
Mod. Mistura Perfeita c/ Zonas Mortas	$b = 1$	0,058
Mod. Mistura Perfeita c/ Curto-circuito	$Q_1/Q = 1$	0,058
Mod. Mist. Perfeita c/ Zonas Mortas e CC	$b = 1$	0,058
	$Q_1/Q = 1$	

Pela observação do Quadro 4.6  possível constatar que a aplicação dos quatro modelos deu resultados iguais, ou seja, o reactor MBBR 5 a operar sem biomassa comporta-se como um reactor de Mistura Perfeita.

#### 4.4.2 Ensaios com biomassa

Os ensaios na presença de biomassa foram realizados quando os reactores se encontravam a operar em regime estacionário e com uma carga orgânica de  $3,0 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ . Nesta altura dos ensaios laboratoriais o conteúdo líquido dos cinco reactores apresentava uma viscosidade considerável, principalmente o reactor LA e o reactor MBBR5. Este facto prejudicou os ensaios de *tracer*, na medida em que não foi possível atingir 95% da concentração inicial do lítio à saída dos reactores no final do ensaio.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios experimentais foi possível construir os gráficos que se apresentam nas Figura 4.15 a 4.18.

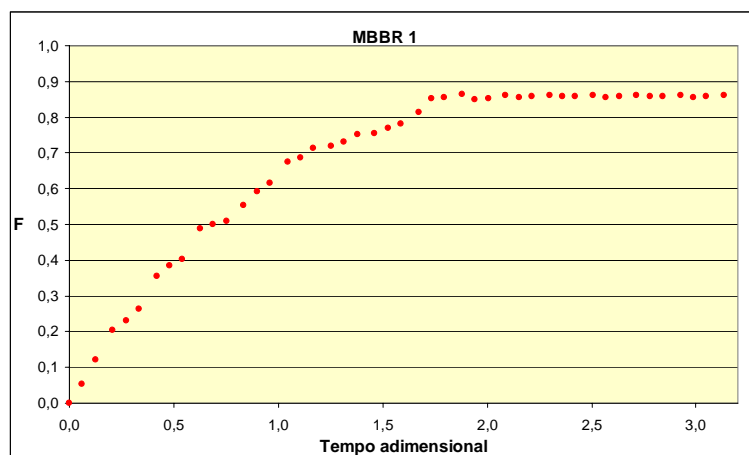


Figura 4.15 – Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor MBBR 1 no ensaio com biomassa.

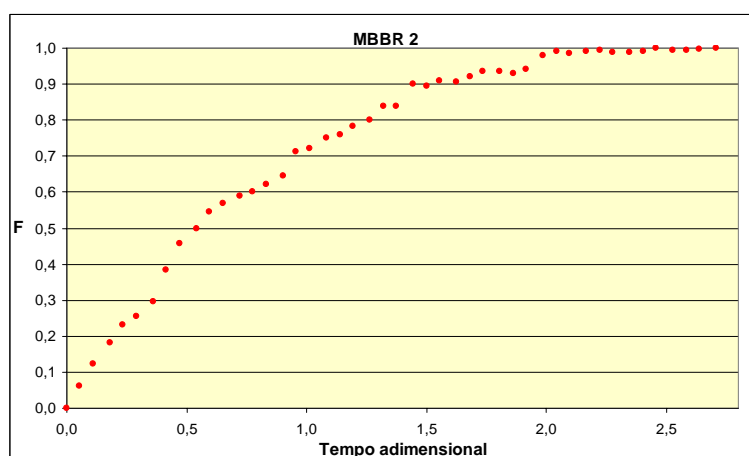




Figura 4.16 – Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor MBBR 2 no ensaio com biomassa.

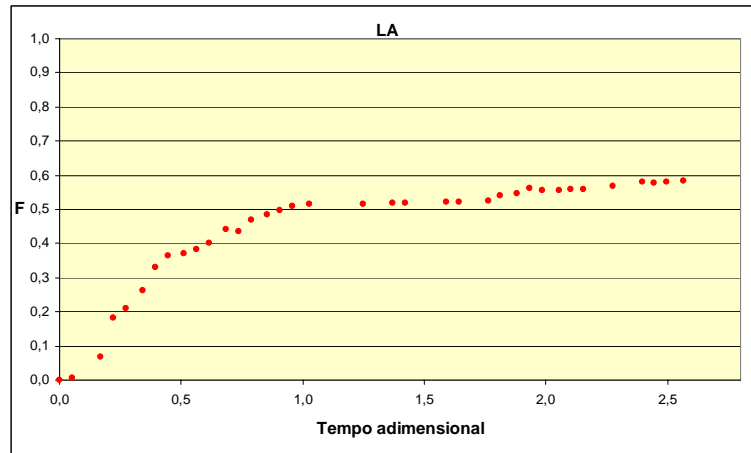


Figura 4.17 – Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional, para o reactor LA no ensaio com biomassa.

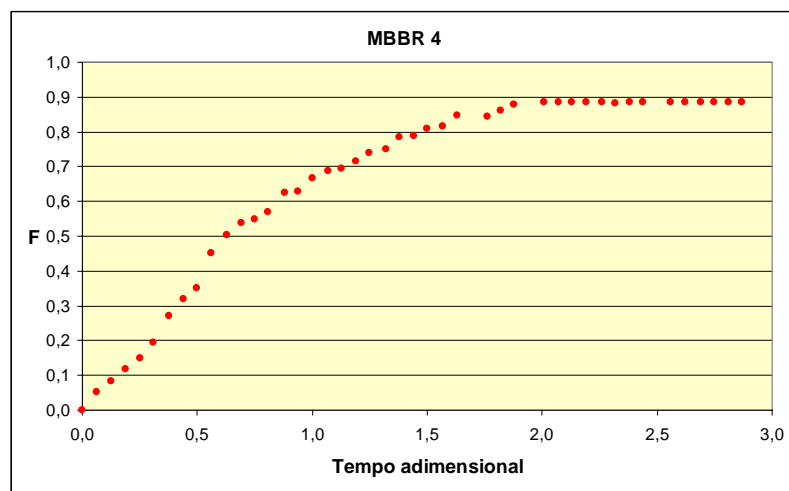
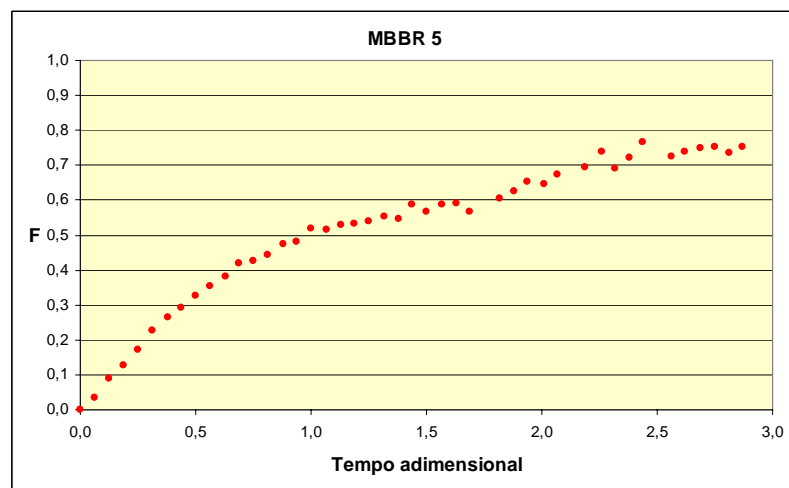


Figura 4.18 – Representação gráfica da função F em função do tempo adimensional para o reactor MBBR 4 no ensaio com biomassa.



## Universidade de Aveiro

Figura 4.19 – Representação gráfica da função  $F$  em função do tempo adimensional para o reactor MBBR 5 no ensaio com biomassa.

A utilização do *software Curve Expert* permitiu determinar as expressões anticas que melhor representavam os pontos experimentais obtidos na resposta de cada reactor ao estímulo degrau aplicado. O Quadro 4.7 apresenta as equações, os respectivos parâmetros, o coeficiente de correlação  $r$  e o erro padrão  $S$  obtidos para o melhor ajuste.

Quadro 4.7 – Expressões anticas aplicadas aos resultados experimentais dos ensaios com biomassa realizados.

Reactor	MBBR 1	MBBR 2	LA	MBBR 4	MBBR 5
Tipo de Função	Associação Exponencial	Função Racional	Associação Exponencial	Associação Exponencial	Associação Exponencial
Equação	$y = a(1 - e^{-bx})$	$y = \frac{a + bx}{1 + cx + dx^2}$	$y = a(1 - e^{-bx})$	$y = a(1 - e^{-bx})$	$y = a(c - e^{-bx})$
Parâmetros	$a = 0,91046$ $b = 1,20881$	$a = 0,00404$	$a = 0,57062$ $b = 1,96710$	$a = 0,96483$ $b = 1,10089$	$a = 0,76904$
		$b = 1,06390$ $c = 0,35590$ $d = 0,12389$			$b = 1,01164$ $c = 1,00002$
$r$	0,99615	0,99848	0,99081	0,99310	0,99573
$S$	0,02239	0,01683	0,02430	0,03319	0,02064

Da comparação do tipo de função obtida para cada reactor (Quadro 4.1 e Quadro 4.7) verifica-se que,  excepção do reactor MBBR 5, todos os reactores são descritos pelo mesmo tipo de funções quer nos ensaios sem biomassa quer nos ensaios com biomassa.

Foi determinada a função derivada  $E$  das expressões anticas obtidas e posteriormente aplicados os diferentes modelos matemáticos a cada reactor.

Os resultados obtidos para o reactor MBBR 1 são apresentados na Figura 4.20 e os parâmetros dos modelos e o respectivo erro padrão apresentam-se no Quadro 4.8.

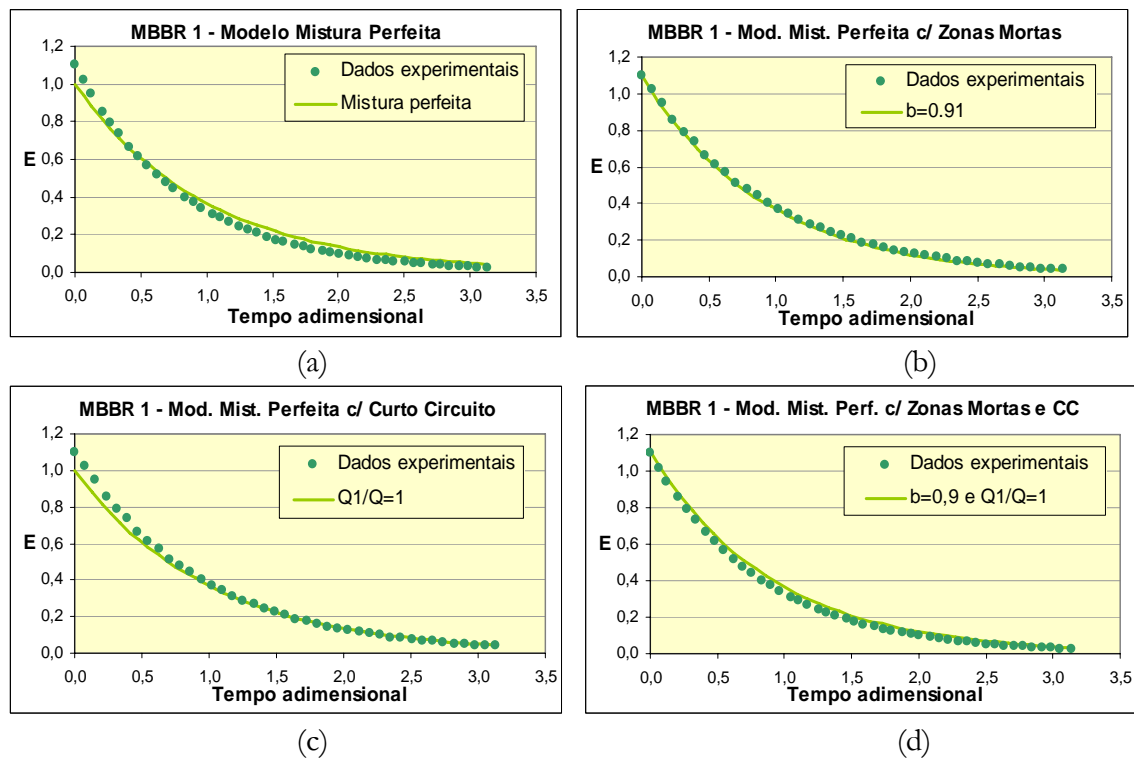


Figura 4.20 – Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 1 no ensaio com biomassa.

Quadro 4.8 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 1 com biomassa.

MBBR 1	Parâmetros	S
Mod. Mistura Perfeita		0,068
Mod. Mistura Perfeita com Zonas Mortas	$b = 0,91$	0,032
Mod. Mistura Perfeita com Curto-circuito	$Q_1/Q = 1$	0,068
Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas e CC	$b = 0,90$	0,030
	$Q_1/Q = 1$	

Da análise dos valores reduzidos de  $S$ , conclui-se que todos os modelos são bons representantes dos resultados experimentais obtidos no ensaio com biomassa ao primeiro reactor, no entanto é o modelo de mistura perfeita com 10% de zonas mortas que tem o menor erro padrão.

## Universidade de Aveiro

Os resultados da modelização no reactor MBBR 2 encontram-se representados nos gráficos da Figura 4.21 e os parâmetros e valores de  $S$  no Quadro 4.9.

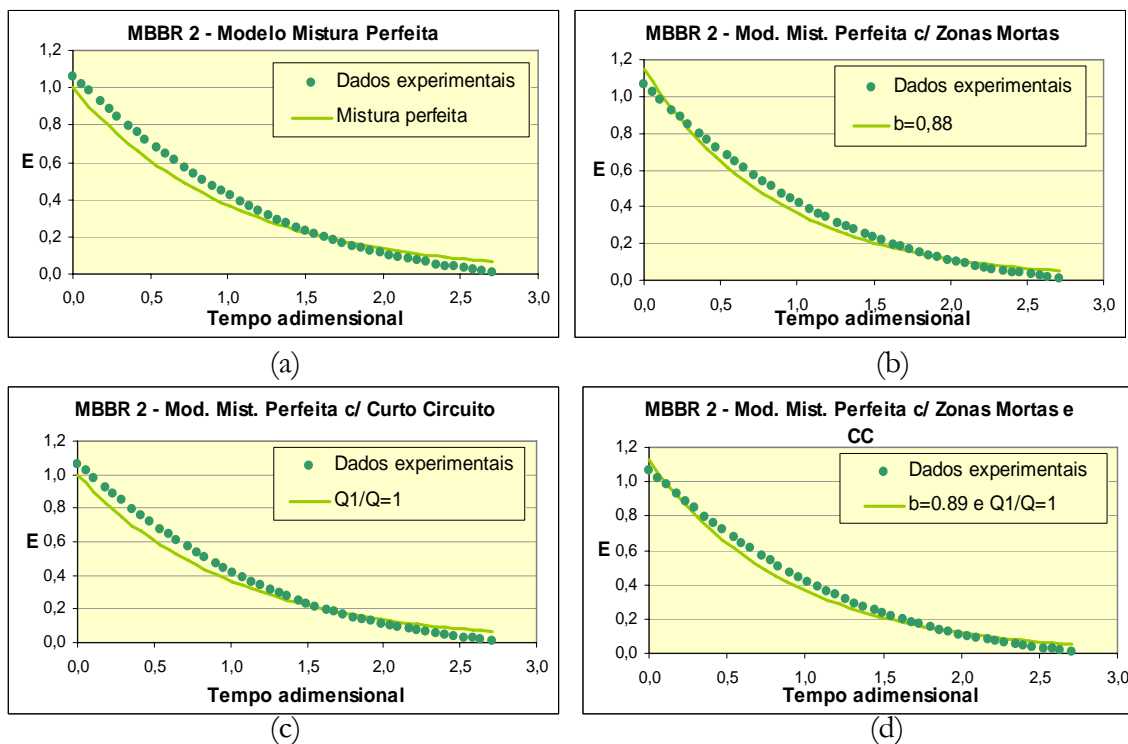


Figura 4.21 – Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 2 no ensaio com biomassa.

Quadro 4.9 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 2 com biomassa.

MBBR 2	Parâmetros	$S$
Mod. Mistura Perfeita		0,162
Mod. Mistura Perfeita com Zonas Mortas	$b = 0,88$	0,080
Mod. Mistura Perfeita com Curto-circuito	$Q_1/Q = 1$	0,162
Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas e CC	$b = 0,89$ $Q_1/Q = 1$	0,241

O modelo que melhor representa os dados experimentais obtidos nos ensaios com biomassa no reactor MBBR 2 é o modelo de mistura perfeita com 12% de zonas mortas (Figura 4.21 (b)).

Em seguida são apresentados os resultados obtidos para o terceiro reactor nos gráficos da Figura 4.22 e no Quadro 4.10.

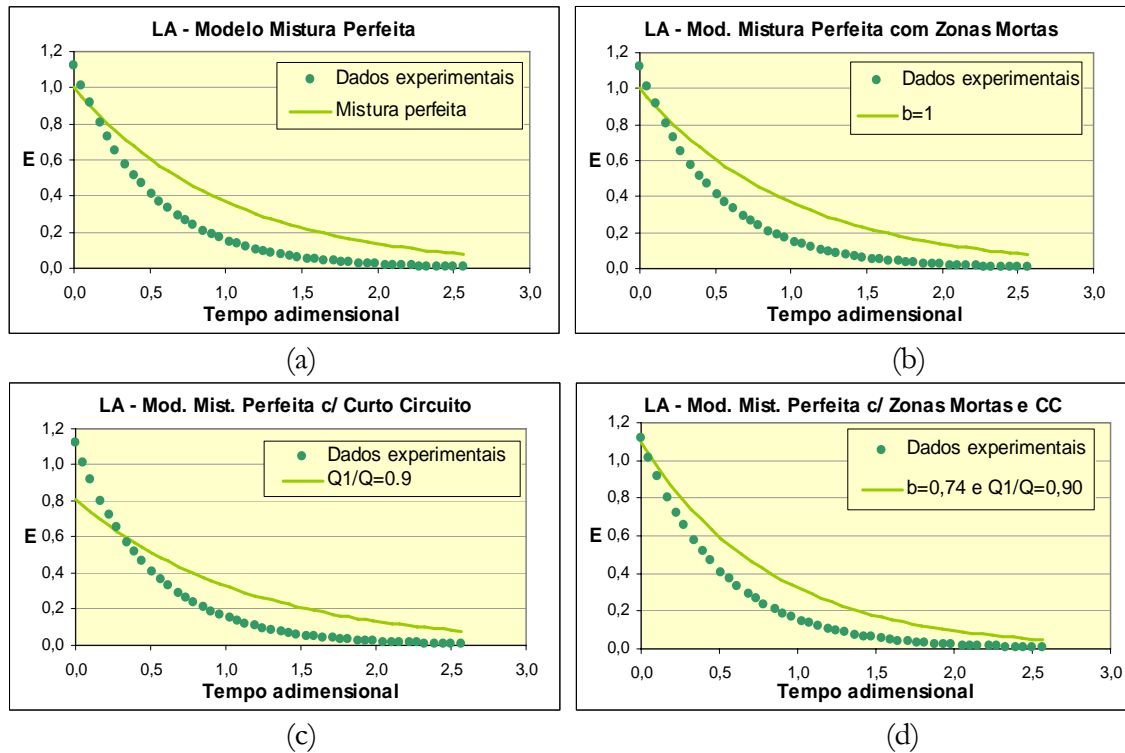


Figura 4.22 – Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor LA no ensaio com biomassa.

Quadro 4.10 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor LA com biomassa.

LA	Parâmetros	S
Mod. Mistura Perfeita		1,082
Mod. Mistura Perfeita com Zonas Mortas	$b = 1$	1,082
Mod. Mistura Perfeita com Curto-circuito	$Q_1/Q = 0,90$	0,894
Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas e CC	$b = 0,74$ $Q_1/Q = 0,90$	0,348

O modelo que melhor caracteriza os resultados experimentais do reactor LA nos ensaios com biomassa é o modelo de mistura perfeita com 26% de zonas mortas ( $b=0,74$ ) e 10% de curto-circuito ( $Q_1/Q=0,90$ ).

Universidade de Aveiro

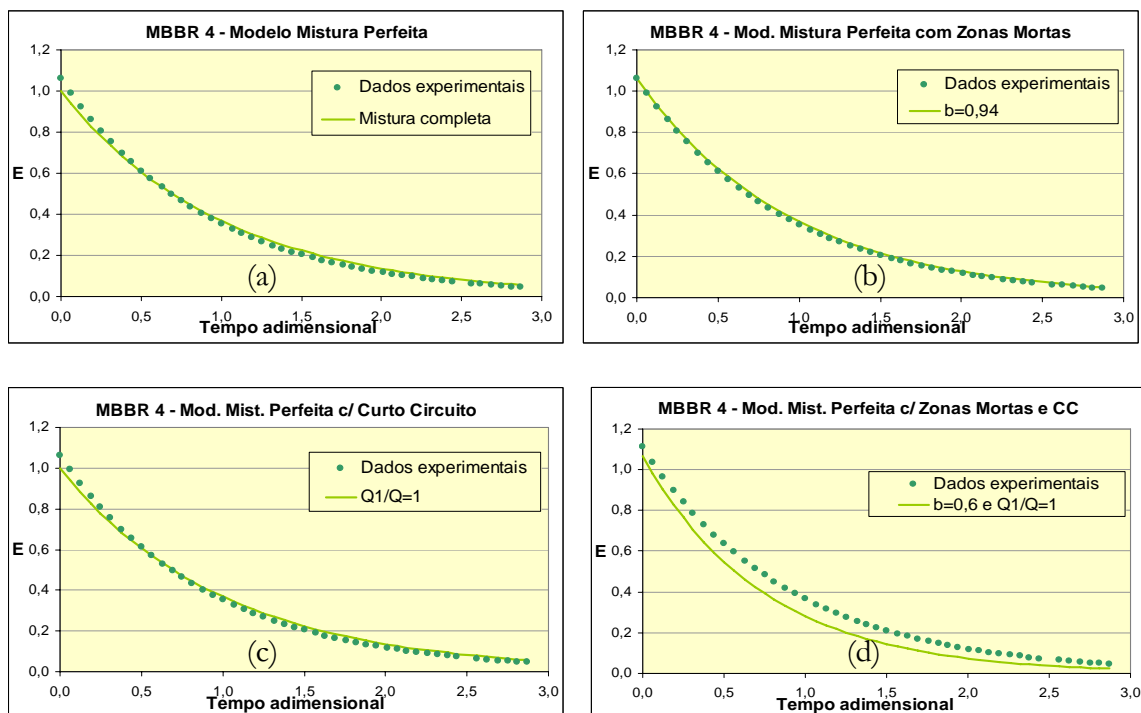


Figura 4.23 - Gráficos dos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 4 no ensaio com biomassa.

Quadro 4.11 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 4 com biomassa.

MBBR 4	Parâmetros	S
Mod. Mistura Perfeita		0,020
Mod. Mistura Perfeita com Zonas Mortas	$b = 0,94$	0,005
Mod. Mistura Perfeita com Curto-circuito	$Q_1/Q = 1$	0,020
Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas e CC	$b = 0,6$ $Q_1/Q = 1$	0,015

Pela observação dos parâmetros dos diferentes modelos que estão compilados no Quadro 4.11 e dos gráficos da Figura 4.23 é possível concluir que o modelo que melhor se adapta aos resultados experimentais é o Modelo de Mistura Perfeita com Zonas Mortas, sendo a fracção de zonas mortas correspondente a 6%.

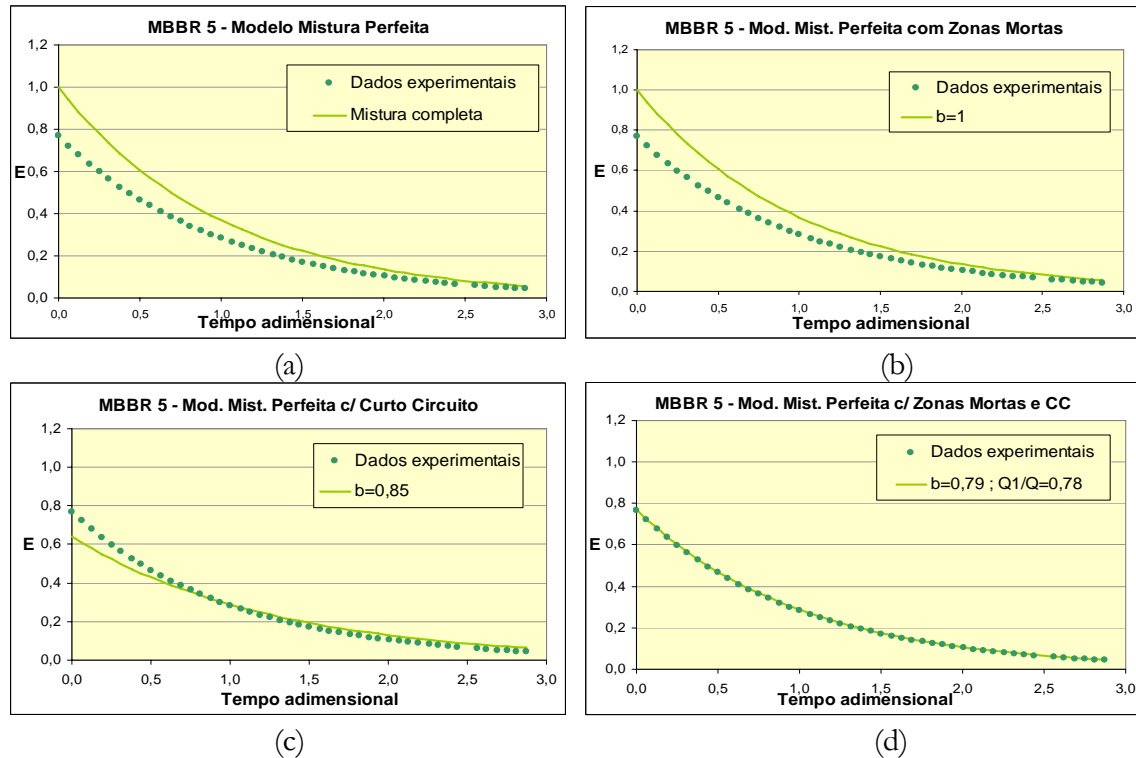


Figura 4.24 – Gráficos relativos aos diferentes modelos aplicados ao reactor MBBR 5 no ensaio com biomassa.

Quadro 4.12 – Parâmetros dos modelos utilizados no reactor MBBR 5 com biomassa.

MBBR 5	Parâmetros	S
Mod. Mistura Perfeita		0,451
Mod. Mistura Perfeita com Zonas Mortas	$b = 1$	0,451
Mod. Mistura Perfeita com Curto-circuito	$Q_1/Q = 0,85$	0,027
Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas e CC	$b = 0,78$ $Q_1/Q = 0,79$	0,451

Pela observação dos gráficos da Figura 4.24 e pelo Quadro 4.12  possível verificar que o modelo que melhor caracteriza os resultados experimentais do reactor MBBR 5 nos ensaios com biomassa é o modelo de mistura perfeita com 15% de curto-circuito ( $Q_1/Q=0,85$ ).

## 4.5 Discussão dos resultados obtidos

Por observao dos resultados obtidos em cada um dos ensaios, conclui-se que nenhum dos modelos testados nos dados experimentais é totalmente desadequado da realidade, dado que o maior valor de  $S$  obtido foi no ensaio com o reator MBBR 2 sem biomassa e corresponde a 1,107 (Quadro 4.3).

No Quadro 4.13  possível comparar os melhores resultados de modelizao obtidos para cada caso.

Quadro 4.13 – Comparao dos melhores resultados obtidos para cada ensaio.

Ensaio	MBBR 1 sem biomassa	MBBR 1 com biomassa
Modelo mais adequado	Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas	Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas
Parâmetros	35% zonas mortas $S=0,008$	10% zonas mortas $S=0,004$
	MBBR 4 sem biomassa	MBBR 4 com biomassa
Modelo mais adequado	Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas	Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas
Parâmetros	13% zonas mortas $S=0,003$	6% zonas mortas $S=0,005$
	MBBR 2 sem biomassa	MBBR 2 com biomassa
Modelo mais adequado	Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas	Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas
Parâmetros	36% zonas mortas $S=0,160$	12% zonas mortas $S=0,080$
	MBBR 5 sem biomassa	MBBR 5 com biomassa
	Mod. Mist. Perfeita $S=0,058$	Mod. Mist. Perfeita com Curto-circuito 15% curto-circuito $S=0,451$
Ensaio	LA sem biomassa	LA com biomassa
Modelo mais adequado	Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas e Curto-circuito	Mod. Mist. Perfeita com Zonas Mortas e Curto-circuito
Parâmetros	28% zonas mortas 9% curto-circuito	26% zonas mortas 10% curto-circuito



S=0,006	S=0,348
---------	---------

De um modo geral pode afirmar-se que a presença de biomassa traduziu-se numa diminuição das zonas mortas com excepção do reactor MBBR 5 em que houve alteração do modelo de escoamento hidráulico.

Os reactores que possuem o enchimento *Bioflow 9* (MBBR 1 e MBBR 4) apresentam o mesmo comportamento hidráulico, havendo uma diminuição da fracção de zonas mortas em ambos os reactores sendo mais acentuada no reactor que não tem recirculação de lamas (MBBR 4). Os reactores com enchimento *Bioflow 40* (MBBR 2 e MBBR 5) não apresentam concordância nos modelos hidráulicos determinados em cada caso.

O reactor LA é caracterizado, em ambos os ensaios, pelo modelo de mistura perfeita com zonas mortas e curto-circuito não havendo alteração significativa dos parâmetros quando o reactor opera com biomassa.

Por outro lado pode-se concluir que a existência de recirculação de lamas não influencia em grande escala a determinação do comportamento hidráulico do reactor, apesar de a recirculação parecer promover a existência de zonas mortas

Finalmente, parece verificar-se que a existência de enchimento no reactor diminui ou evita a formação de curto-circuito ou caminhos preferenciais no comportamento hidráulico dos reactores, por comparação entre o comportamento do reactor LA e o comportamento do reactor MBBR com ou sem recirculação de lamas.

## Capítulo 5 Desempenho dos reactores MBBR laboratoriais

“(...) o papel fundamental das observações e dos testes experimentais é mostrar que algumas das nossas teorias são falsas e, assim, estimular-nos a produzir outras melhores.”

(Karl Popper *in* Conhecimento Objectivo)



## 5.1 Introdução

A operação das cinco unidades laboratoriais teve como objectivos analisar a aplicabilidade de reactores MBBR, a operar com um TRH de 24 horas, no tratamento de efluentes vínicos, comparar o desempenho dos mesmos quando são utilizados meios de enchimento com características diferentes e comparar o efeito da utilização de recirculação de lamas no desempenho dos reactores.

Os diferentes parâmetros analisados e monitorizados ao longo de todo o estudo deram origem a dois tipos de resultados experimentais: de evolução e de estado estacionário.

Os resultados experimentais de evolução permitem avaliar o comportamento dos reactores ao longo do tempo, para cada condição operatória, permitindo nomeadamente a definição de estado estacionário e a resposta a variações de carga orgânica aplicada.

A visualização do estado estacionário é efectuada pela observação da constância dos valores de  $CQO_{solúvel}$   saída do reactor.

## 5.2 Análise evolutiva

Tal como foi referido no Capítulo 3.3, os parâmetros monitorizados diariamente foram o pH  entrada e saída dos reactores, bem como o  $O_2$  dissolvido. O teor em sólidos (SST e SSV) no interior dos reactores e no efluente  saída dos decantadores secundários foram analisados semanalmente enquanto o  $CQO_{solúvel}$  da alimentação e do efluente decantado foi efectuada de dois em dois dias.

O controlo do pH e  $O_2$  dissolvido tinham como objectivo garantir que dentro do reactor o pH não apresentava valores diferentes de 7,0 - 8,0 e que o  $O_2$  dissolvido era superior a  $1,5\ mg.L^{-1}$ . Com a medição do teor em sólidos dentro do reactor e  saída do sedimentador foi possível avaliar a existência de biomassa suficiente para degradar o substrato e também verificar sedimentabilidade dos flocos biológicos produzidos

O Quadro 5.1 resume o número de dias em que cada um dos reactores operou em cada carga orgânica volumétrica aplicada até atingir o estado estacionário.

Quadro 5.1 – Tempo de operação de cada um dos reactores em cada carga orgânica aplicada.

	Carga Orgânica aplicada ( $kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ )											
	0,3	0,6	1,2	2,0	3,0	4,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
<b>MBBR 1</b>	8	6	9		57	71	56		(24)			
<b>MBBR 2</b>	9	12	11		39	66	46		(15)			
<b>LA</b>	9	12	21		80	30	37		(15)			
<b>MBBR 4</b>	15	17	26	28	23	9	37	20	17	49	42	(50)
<b>MBBR 5</b>	15	17	26	33	18	20	(6)					

Pela observação do quadro  possível concluir que os reactores que têm recirculação de lamas (MBBR 1, MBBR 2 e LA) apresentam maior dificuldade na estabilização da qualidade do efluente tratado traduzindo no aumento do número de dias de operação  medida que a carga orgânica volumétrica aplicada vai aumentando. Nos reactores sem recirculação de lamas (MBBR 4 e MBBR 5) o número de dias de operação necessários para atingir o estado estacionário nas cargas intermédias ( $3,0$  e  $4,5\ kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ )  substancialmente inferior ao dos outros reactores em estudo.

Os dias de operação que se encontram indicados entre parentesis correspondem aos períodos em que foram aplicadas as condições operatórias limite, ou seja, aos períodos em que a carga orgânica aplicada aos reactores foi máxima e para a qual não foi possível alcançar o estado estacionário. Esta carga foi de  $6,0\ kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$   excepção do reactor MBBR 4 que alcançou a carga orgânica  $8,5\ kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ .

De salientar o facto do reactor MBBR 1, quando operava com a carga orgânica  $3,0\ kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ , ter apresentado uma subida do CQO do efluente devido a uma perturbação no pH da alimentação. A recuperação do bom funcionamento do reactor foi efectuada através da diminuição do caudal da alimentação para metade durante 19 dias (a carga orgânica passou para  $1,5\ kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ ) até o reactor apresentar os níveis de eficiência anteriormente apresentados.

Ao longo da operação dos reactores foi observado um aumento gradual da viscosidade do líquido, principalmente no reactor LA. Este facto afectou a sedimentabilidade das lamas, para além das dificuldades provocadas nos processos de filtração, essencial na quantificação dos diferentes parâmetros monitorizados regularmente.

O crescimento do biofilme no enchimento *Bioflow 9*, utilizado nos reactores MBBR 1 e MBBR 4, Universidade de Aveiro

foi muito mais notrio nas paredes internas ao contrário do que aconteceu com o enchimento *Bioflow 40*. Com efeito os elementos do enchimento *Bioflow 40* têm uma densidade e dimensões superiores aos do enchimento *Bioflow 9* e,  medida que o desenvolvimento do biofilme se processa adquirem peso e permanecem no fundo do reactor. Pelo contrário, os elementos do *Bioflow 9* permanecem em movimento e os choques constantes entre eles não favorecem o crescimento do biofilme na superfície exterior.

Bartra E. (1998) e Rusten B. (1997) também observaram que o crescimento do biofilme se dava maioritariamente no interior dos elementos de enchimento e a área ocupada pelo mesmo foi determinada, não tendo em nenhum dos estudos ultrapassado os 60% da área superficial total.

Os gráficos das Figura 5.1 a 5.5 representam a evolução dos valores para o  $CQO_{solúvel}$   entrada e saída dos reactores ao longo do tempo.

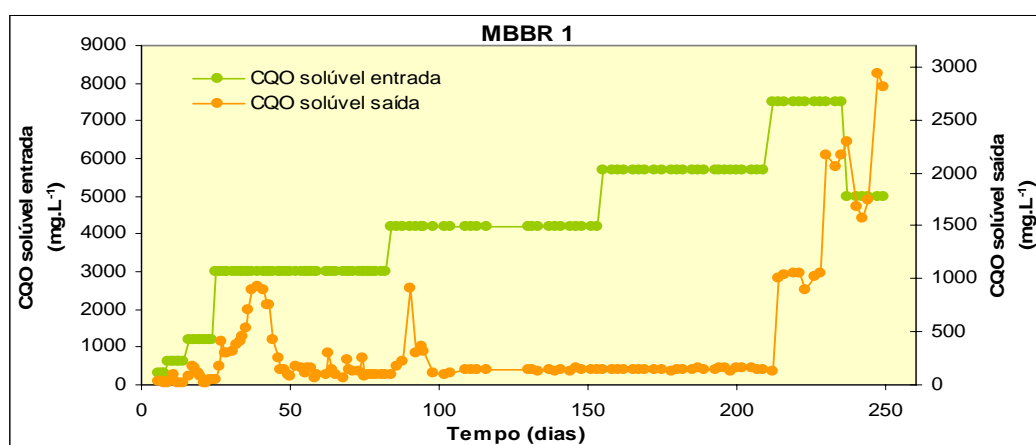


Figura 5.1 – Variação do CQO solúvel  entrada e saída do reactor MBBR 1 em função do tempo de operação.

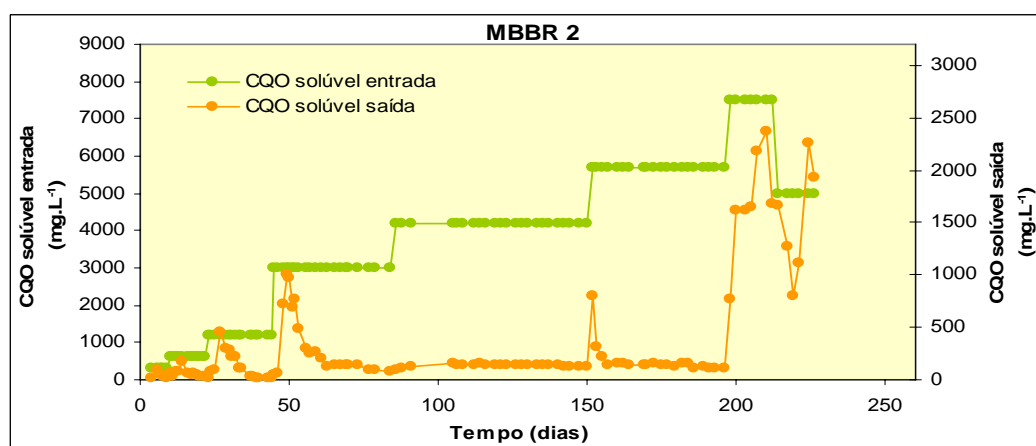


Figura 5.2 – Variação do CQO solúvel  entrada e saída do reactor MBBR 2 em função do tempo de operação.

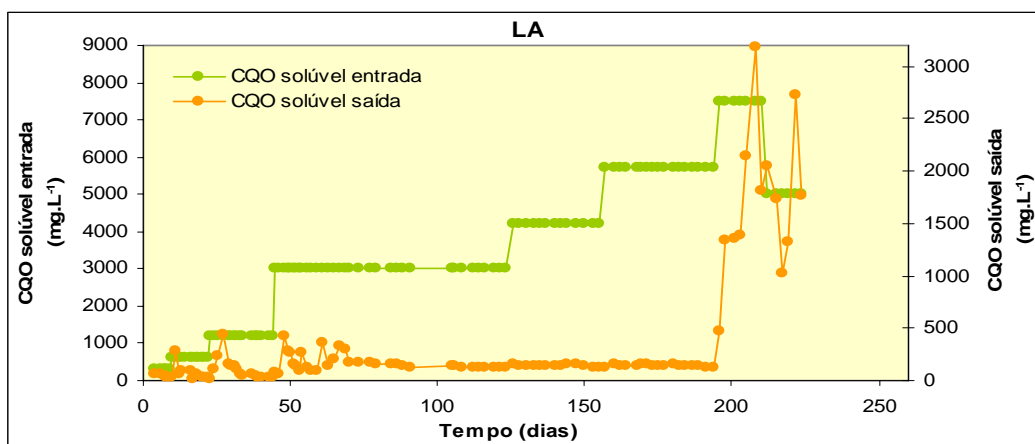


Figura 5.3 – Variação do CQO solúvel  entrada e saída do reactor LA em função do tempo de operação.

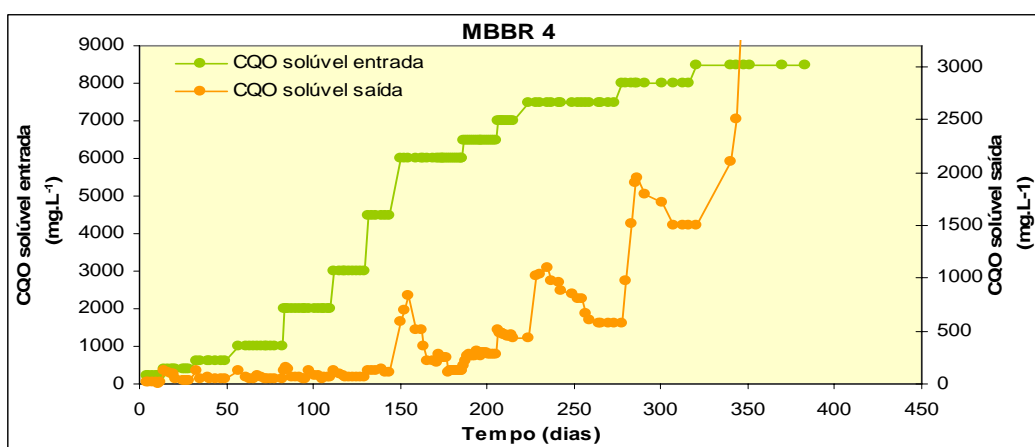


Figura 5.4 – Variação do CQO solúvel  entrada e saída do reactor MBBR 4 em função do tempo de operação.

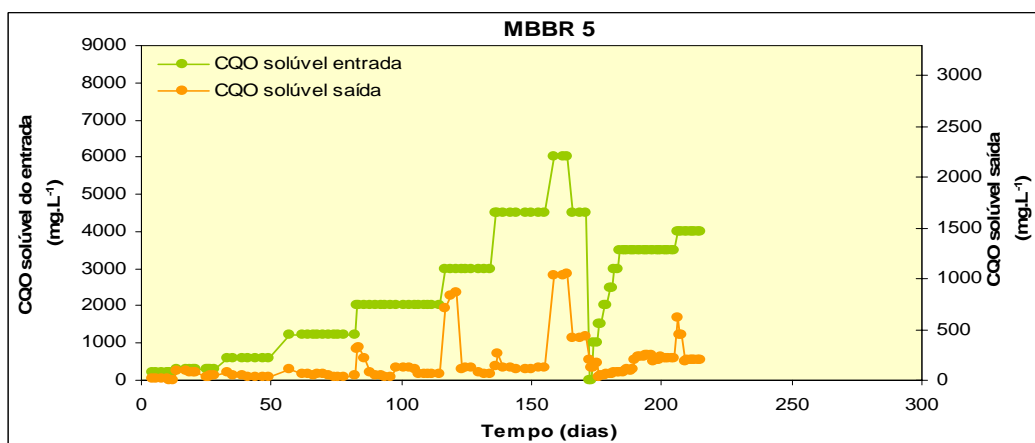


Figura 5.5 - Variação do CQO solúvel  entrada e saída do reactor MBBR 5 em função do tempo de operação.

Da análise dos gráficos das figuras verifica-se que sempre que houve incrementos nas cargas aplicadas traduzidas pela variação do  $CQO_{solúvel}$  da alimentação, os reactores responderam com aumentos nos valores de  $CQO_{solúvel}$   saída, estabilizando posteriormente em valores bastante inferiores.

Nos reactores MBBR 1, MBBR 2 e LA a partir do momento em que foi aplicada a carga orgânica

Universidade de Aveiro

de  $7,0 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ , os valores de  $\text{CQO}_{\text{solúvel}}$   saída não estabilizaram, não tendo sido possível obter condições de estado estacionário. Assim, os três reactores suportaram cargas orgânicas aplicadas entre 5,7 e  $7,0 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$  ao fim de 7 meses de operação. Dado que o incremento na última carga aplicada foi elevado (+32%), não foi possível avaliar com maior rigor a carga orgânica máxima suportada por cada um dos reactores.

A Figura 5.4 apresenta os resultados obtidos com o reactor com enchimento *Bioflow 9* e sem recirculação de lamas, MBBR 4, sendo possível observar que o último estado estacionário alcançado foi na carga orgânica de  $8,0 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ , concluindo-se que o reactor com esta configuração e tipo de enchimento é o que suporta valores mais elevados de CQO  entrada.

Para o reactor MBBR 5 (Figura 5.5) a partir da carga orgânica de  $4,5 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$  não foi possível estabilizar os valores de CQO de saída para cargas superiores.

Os gráficos da Figura 5.6 apresentam a variação do CQO solúvel de entrada e saída, para as cargas de arranque dos reactores (0,2; 0,3 e  $0,6 \text{ kgCQ.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ ) em função do número de dias de operação.

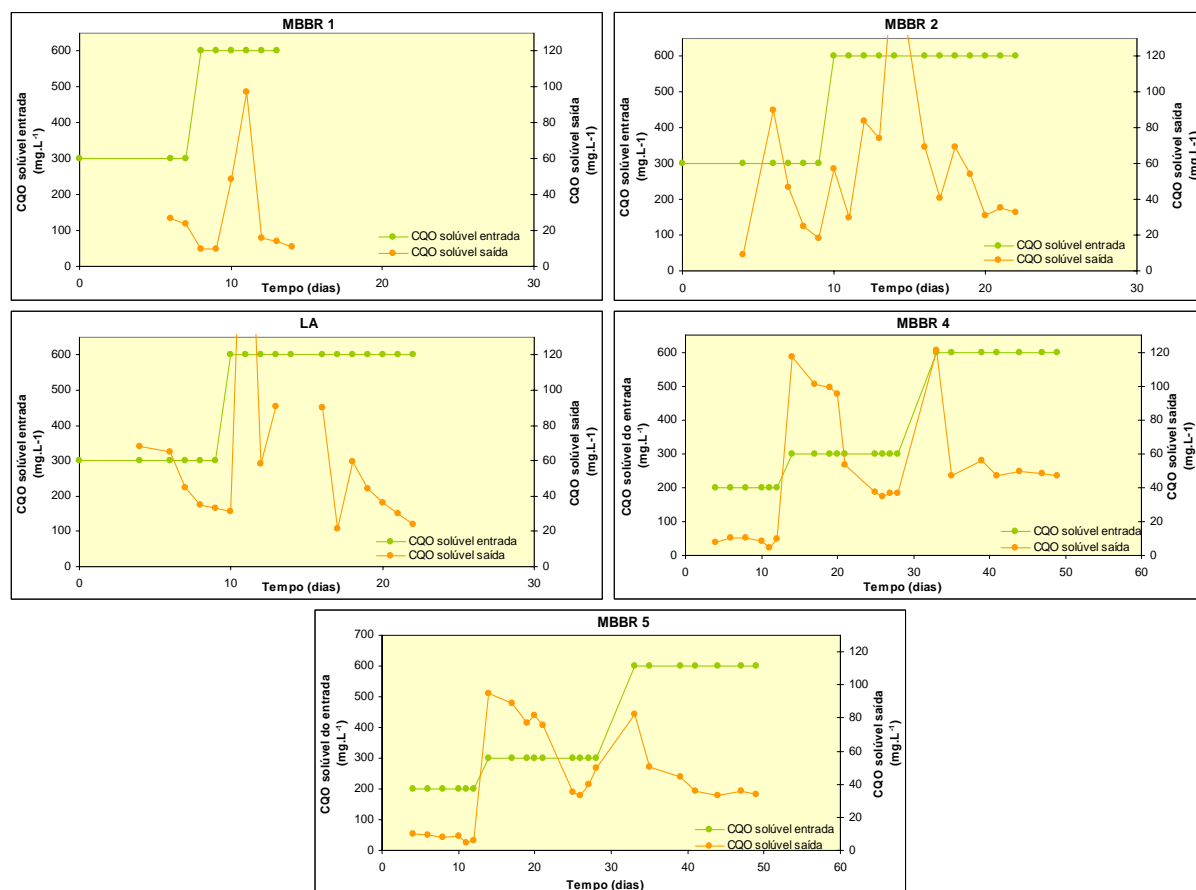




Figura 5.6 - Variação do CQO solúvel à entrada e saída de cada reactor nas cargas de arranque.

Da análise destes gráficos verifica-se que nas cargas de arranque o CQO do efluente apresenta picos de CQO inferiores ou igual a  $120 \text{ mg.L}^{-1}$  sempre que há aumentos de carga de operação e os valores de estado estacionário são inferiores a  $45 \text{ mg.L}^{-1}$ . Nesta fase inicial os cinco reactores apresentaram um comportamento idêntico não sendo observado o efeito da presença de elementos de enchimento. No entanto a fase de arranque nos reactores MBBR 1, MBBR 2 e LA teve uma duração muito inferior à dos reactores MBBR 4 e MBBR 5, o que permite assumir que a existência de uma corrente de recirculação de lamas facilita o processo de arranque.

A evolução do CQO do efluente em função do CQO de alimentação para as cargas orgânicas aplicadas entre  $1,2$  e  $4,7 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$  é apresentada nos gráficos da Figura 5.7.

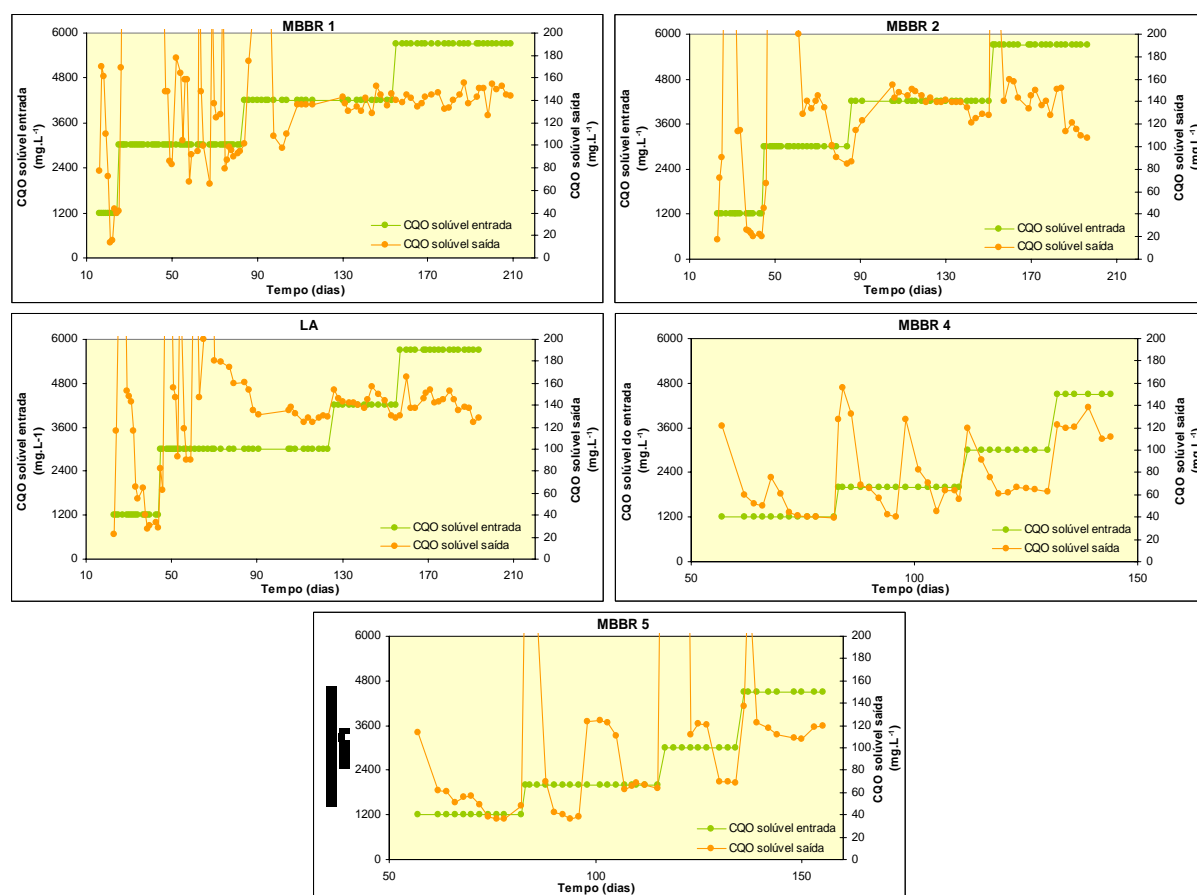


Figura 5.7 - Variação do CQO solúvel à entrada e saída de cada reactor nas cargas intermédias.

Da sua observação é possível concluir que os reactores MBBR 1, MBBR 2 e LA apresentam grande oscilação nos valores de CQO do efluente tratado após terem sido sujeitos às variações de carga correspondentes a  $1,2$  e  $2,6 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ , enquanto para as cargas orgânicas de  $4,5$  e  $5,7$

$\text{kgCQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ , os reactores apresentaram uma melhor adaptação às novas condições operatórias,

Universidade de Aveiro

apresentando o CQO do efluente uma variação entre  $110 - 160 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os reactores MBBR 4 e MBBR 5 mantêm o comportamento apresentado nas cargas de arranque, ou seja, sempre que há um aumento do CQO na alimentação, os reactores respondem com um aumento súbito do CQO à saída, observando-se uma descida quase imediata em ambos os casos e para as cargas orgânicas testadas.

Por outro lado o reactor MBBR 1 apresenta uma variação elevada dos valores de CQO do efluente quando o CQO da alimentação é de  $3000 \text{ mg.L}^{-1}$  devido à perturbação registada no pH da alimentação, já referida anteriormente.

Os gráficos da Figura 5.8 apresentam os resultados obtidos para os reactores nas últimas cargas aplicadas neste estudo.

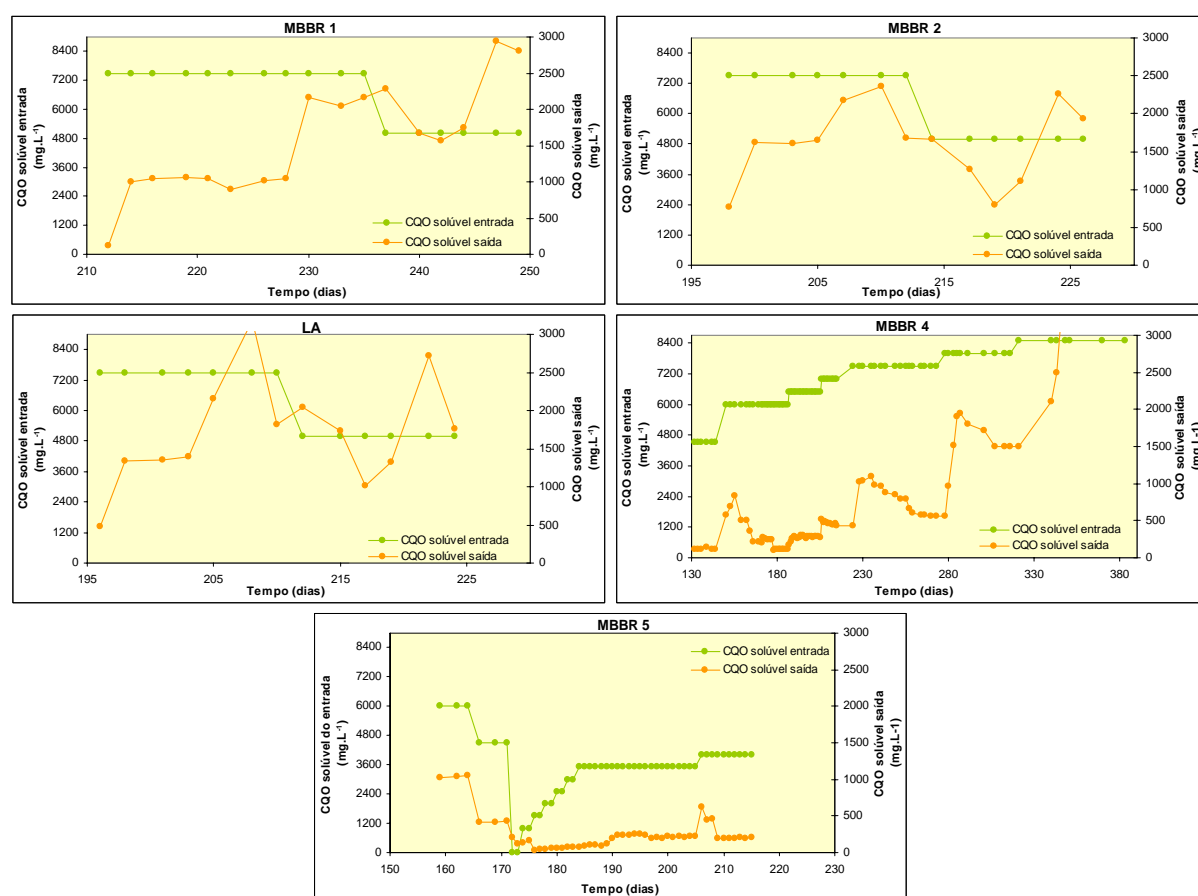


Figura 5.8 - Variação do CQO solúvel à entrada e saída de cada reactor nas cargas finais do ensaio.

Da observação do conjunto de gráficos da Figura 5.8 é possível verificar que os reactores MBBR 4 e MBBR 5 foram sujeitos a uma carga intermédia de  $6,0 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ , tendo o aumento de carga sido da ordem dos 15%.

O reactor MBBR 5 não alcançou valores de estado estacionário na carga  $6,0 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ , tendo por isso sido diminuído o CQO da alimentação na tentativa de que o reactor voltasse a estabilizar no valor da carga anterior.

Nos reactores MBBR 1, MBBR 2 e LA, quando o CQO da alimentação passou a ser  $7500 \text{ mg.L}^{-1}$ , o CQO do efluente aumentou para valores superiores a  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$ , não tendo sido possível atingir valores estáveis nesta carga. Houve uma tentativa de recuperar o estado estacionário anterior, diminuindo o CQO da alimentação para  $5000 \text{ mg.L}^{-1}$ , mas nenhum dos reactores voltou a estabilizar. Assim, os três reactores suportaram cargas orgânicas aplicadas de  $5,7 - 7,5 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$  ao fim de 7 meses de operação.

### 5.3 Análise aos valores de Estado Estacionário

Com os valores de estado estacionário  possível calcular a percentagem de remoção de mteria orgânica expressa como CQO, estabelecer correlações entre as variáveis operacionais dos reactores e avaliar a capacidade do reactor MBBR no tratamento de efluentes de elevada concentração, em particular efluentes vínicos.

Assim pela análise da Figura 5.9, verifica-se que a percentagem de remoção de CQO é sempre superior a 80%. O maior valor alcançado foi para a carga orgânica de  $6,0 \text{ kgCQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ , sendo os resultados de 97,4%, 98,0%, 97,8% e 98,0% para os reactores MBBR 1, MBBR 2, LA e MBBR 4 respectivamente, não sendo significativas as diferenças entre as eficiências de remoção de carga orgânica entre os reactores.

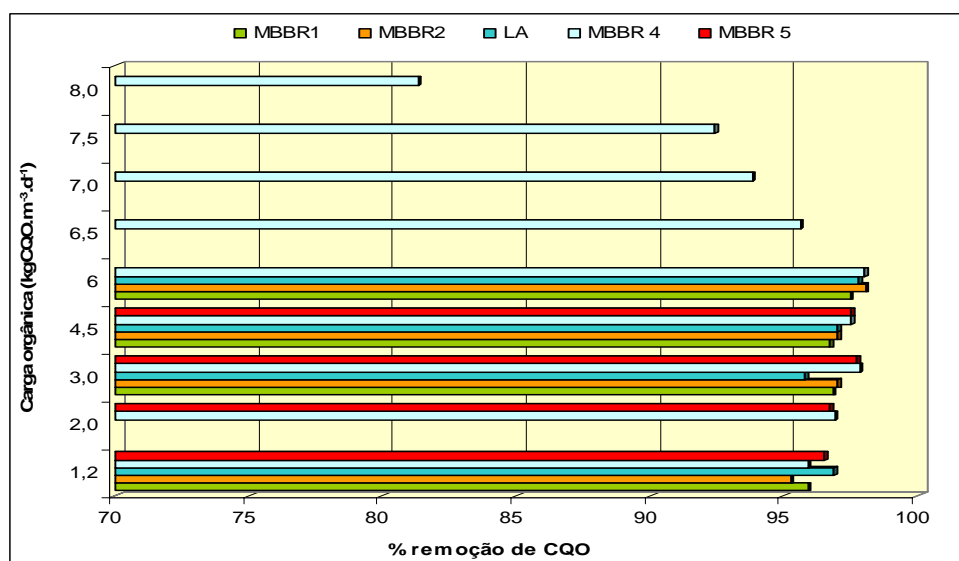


Figura 5.9 – Valores da percentagem de remoção de CQO para os cinco reactores, nas diferentes condições operatórias.

A variação do  $CQO_{solúvel}$  do efluente em função da carga orgânica aplicada aos reactores à

Universidade de Aveiro

apresentada no gráfico da Figura 5.10.

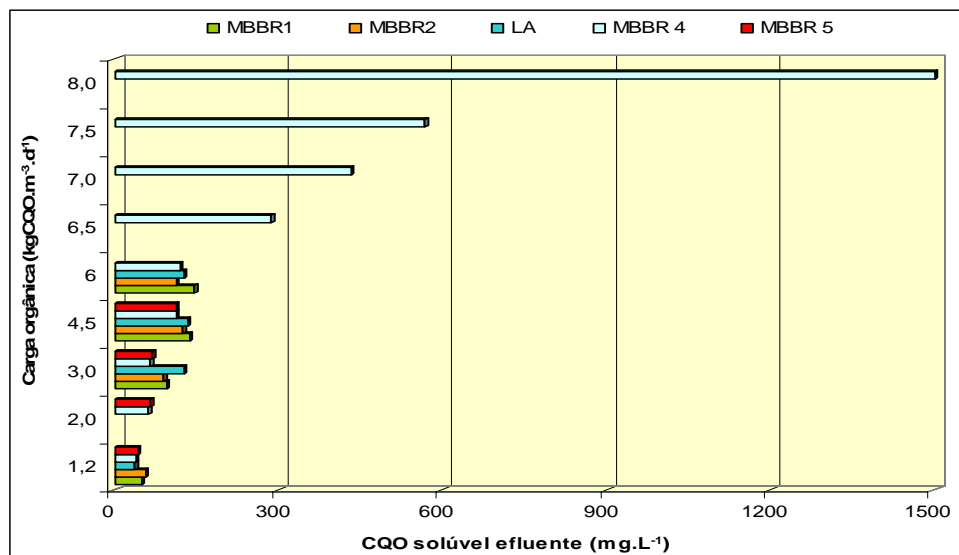


Figura 5.10 - Valores do  $CQO_{solúvel}$  do efluente para os cinco reactores, nas diferentes condições operatórias.

Da sua análise verifica-se uma tendência de aumento dos valores do  $CQO$  do efluente  medida que aumenta a carga aplicada nos diferentes reactores. O valor mais baixo de  $CQO$  do efluente (38 mg.L<sup>-1</sup>) obtido foi no reactor LA no estado estacionário alcançado quando o reactor operava com a carga de 1,2 kgCQO.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. É de referir que até à carga orgânica volumétrica de 6,0 kgCQO.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> todos os reactores a operar em estado estacionário permitiram obter um efluente tratado com valores de  $CQO_{solúvel}$  inferior a 150 mg.L<sup>-1</sup>.

Os valores de  $CBO_5$  para todos os estacionários e em cada reactor foram também determinados e são apresentados no gráfico da Figura 5.11.

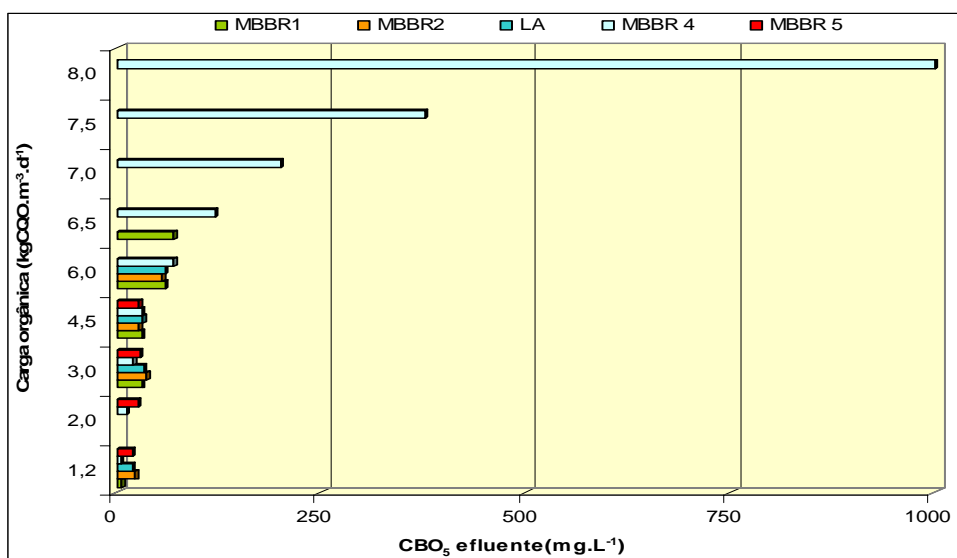


Figura 5.11 - Valores do CBO<sub>5</sub> solúvel do efluente para os cinco reactores, nas diferentes condições operatórias. Pela análise da figura é possível constatar a tendência crescente que os valores do CBO<sub>5</sub> apresentam à medida que as cargas de operação em cada um dos reactores aumentam, tal como acontece com os valores de CQO anteriormente apresentados.

Por outro lado o quociente CBO<sub>5</sub>/CQO representa a fracção do efluente que é biodegradável. Comparando os valores destes quocientes à entrada e saída dos reactores (Quadro 5.2) verifica-se uma descida substancial dos mesmos, sendo as maiores diferenças registadas para os reactores MBBR 1 e MBBR 4. Assim o enchimento que permite uma maior degradação da fracção biodegradável é o *Bioflow 9*.

Quadro 5.2 – Quociente CBO<sub>5</sub>/CQO da alimentação e efluente para os três reactores em cada estado estacionário.

CBO <sub>5</sub> /CQO alimentação					
Carga (kgCQO.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> )	MBBR 1	MBBR 2	LA	MBBR 4	MBBR 5
1,2	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
2,0	-	-	-	0,6	0,6
3,0	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
4,5	0,6	0,6	0,6	0,8	0,8
6,0	0,9	0,9	0,9	0,7	-
6,5	-	-	-	0,7	-
7,0	-	-	-	0,8	-
7,5	-	-	-	0,8	-
8,0	-	-	-	0,8	-
CBO <sub>5</sub> /CQO efluente					
Carga (kgCQO.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> )	MBBR 1	MBBR 2	LA	MBBR 4	MBBR 5
1,2	0,1	0,4	0,5	0,1	0,5
2,0	-	-	-	0,2	0,4
3,0	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4
4,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3

6,0	0,4	0,5	0,5	0,6	-
-----	-----	-----	-----	-----	---

Universidade de Aveiro

6,5	-	-	-	0,7	-
7,0	-	-	-	0,5	-
7,5	-	-	-	0,7	-
8,0	-	-	-	0,7	-

## 5.4 Discussão dos resultados obtidos

Os resultados obtidos neste estudo para as condições limite ( $TRH = 24\ h$ ,  $CQO_{alimentação} = 8000\ mg.L^{-1}$  e 50% do volume do reactor com enchimento *Bioflow* 9) são muito superiores aos obtidos por Bartra et al (1998) que utilizou um reactor com enchimento *Kaldnes* nas mesmas condições operatórias, tratando igualmente um efluente vínico. Com efeito, neste estudo, o efluente tratado apresentou um  $CQO_{solúvel} = 1500\ mg.L^{-1}$  correspondente a uma percentagem de remoção de CQO de 81%, enquanto que no estudo realizado por Bartra o efluente tratado apresentou um  $CQO_{solúvel} = 5000\ mg.L^{-1}$ , correspondente a apenas 38% de percentagem de remoção.

Por outro lado, os mesmos autores verificaram que as condições operatórias que maximizavam a qualidade do efluente tratado correspondiam a uma carga orgânica aplicada era  $2\ kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ , um  $TRH$  de  $4\ d$  e uma percentagem de enchimento do tipo *Kaldnes* de 50%, correspondendo a uma percentagem de remoção de CQO de 88%. O CQO da alimentação apresentava concentrações na ordem dos  $8000\ mg.L^{-1}$  e o reactor estabilizou para valores de CQO na ordem dos  $800$  a  $900\ mg.L^{-1}$ .

No presente estudo foi verificado que para todos os reactores e em todas as condições operatórias, a percentagem de remoção de CQO foi superior a 90%. Os resultados mais elevados registaram-se na carga  $6,0\ kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ , com valores próximos de 98%. Os valores de  $CQO_{solúvel}$  do efluente tratado nos diferentes reactores não ultrapassaram os  $150\ mg.L^{-1}$  até à carga  $6,0\ kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$ , verificando-se um aumento significativo em cargas superiores.

Comparando os resultados obtidos neste estudo com os resultados obtidos por outros autores utilizando tecnologias diferentes no processamento de efluentes vínicos, verificou-se que os reactores do tipo MBBR permitem obter efluentes tratados com qualidade idêntica ou superior.

Assim, Petruccioli M. et al. (2002) utilizando reactores Jet Loop de  $15\ L$  verificou que a carga orgânica máxima era  $5,9\ kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$  com um  $TRH$  de  $4,4\ d$ , obtendo uma percentagem de remoção de 90%. Com o reactor a operar com uma carga orgânica de  $4,0\ kgCQO.m^{-3}.d^{-1}$  estes autores obtiveram um efluente tratado com um CQO de  $240\ mg.L^{-1}$  e uma percentagem de remoção de CQO de 98%. Estes resultados são inferiores aos obtidos neste estudo, nomeadamente quando analisados em termos de  $TRH$ . Com efeito, para a obtenção de percentagens de remoção equivalentes o volume do reactor é  $4,4$  vezes superior ao usado neste estudo ou o caudal tratado foi  $4,4$  vezes inferior.

Estudos posteriores realizados por Duarte J. C. et al. (2004), utilizando a mesma tecnologia, mostram que as potencialidades do reactor Jet Loop são boas, dado ter obtido percentagens de

remoção de CQO de 89% para cargas orgânicas de  $19,4 \text{ kgCQO.m}^{-3}.d^{-1}$ , utilizando um TRH de

---

Universidade de Aveiro

1,4d.

Por outro lado, Pirra A. et al. (2004) utilizando reactores SBR com um volume de 4 L atingiram cargas orgânicas de  $5,2 \text{ kgCQO.m}^{-3}.d^{-1}$  operando com ciclos de 24 h. Nestas condições o CQO<sub>solúvel</sub> do efluente tratado foi de  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  e a percentagem de remoção de CQO de 86%. A percentagem de remoção de CQO foi máxima (98%) quando os SBR operaram com ciclos de 42h e com uma carga orgânica aplicada de  $2,6 \text{ kgCQO.m}^{-3}.d^{-1}$ . Estes resultados são inferiores aos obtidos no presente estudo.

A utilização de um reactor SBR de 40 L com enchimento do tipo *Kaldnes* a ocupar 67% do volume do reactor vazio, denominado SBBR, foi a conjugo efectuada por Andreottola G. et al. (2002), tendo obtido percentagens de remoção de CQO na ordem dos 95% quando o reactor operava com uma carga orgânica de  $8,8 \text{ kgCQO.m}^{-3}.d^{-1}$ , tendo o CQO do efluente tratado valores na ordem dos  $140 \text{ mg.L}^{-1}$  para um TRH de 32 h. Estes resultados superaram os do presente estudo no que diz respeito à qualidade do efluente tratado para a carga máxima aplicada.

O sistema de lamas activadas VINIPUR testado por Forgeat J. C. et al. (1998) numa adega de Bordéus alcançou percentagens de remoção de CQO de 97% na época alta e 99% na época baixa. Em época alta os valores de CQO do efluente alcançam os  $21\,000 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo nessa altura do ano possível obter um efluente tratado com um valor de CQO na ordem dos  $600 \text{ mg.L}^{-1}$ . Neste mesmo estudo foi testado o sistema RAUZAN numa outra adega de Bordéus e as percentagens de remoção nunca foram superiores a 98% para um efluente com CQO de  $27\,000 \text{ mg.L}^{-1}$  na altura das vindimas. Os resultados obtidos por Forgeat superaram os verificados neste estudo ao nível dos valores de CQO do efluente tratado, bem como nos valores do CQO do efluente  entrada do tratamento.









## Capítulo 6 Conclusões

“O que nós vemos das coisas são as coisas.  
Porque veríamos nós uma coisa se houvesse outra?  
Porque é que ver e ouvir seria iludirmo-nos  
Se ver e ouvir são ver e ouvir?”

(Alberto Caeiro *in* Fernando Pessoa – Antologia Poética)



Da análise e discussão dos resultados experimentais da explorao de reactores biológicos

Universidade de Aveiro

---

laboratoriais com utilizao de enchimento plástico em suspensão, designados por MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*, no tratamento de efluentes vínicos pode concluir-se:

- 1 – A tecnologia MBBR  adequada para o tratamento de efluentes vínicos, apresentando eficiência de remoo em CQO superior ou no mínimo idêntica  de outros processos e tecnologias;
- 2 – A tecnologia MBBR apresenta boas capacidades operatórias, traduzidas na possibilidade de operar a cargas orgânicas volumétricas de  $8 \text{ kgCQO} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ;
- 3 – A recirculao de biomassa suspensa não parece exercer efeito positivo na eficiência do reactor;
- 4 – A recirculao de biomassa suspensa durante o período de arranque encurta significativamente este período em reactores MBBR quando comparado com igual situao em sistemas de lamas activadas;
- 5 – O enchimento com maior área superficial (*Bioflow 9*), para a mesma percentagem de volume global de enchimento, confere melhor eficiência de remoo, em particular para as cargas mais elevadas;
- 6 – O modelo de escoamento hidráulico que traduz o comportamento dos reactores MBBR laboratoriais é o modelo de mistura perfeita com zonas mortas, parecendo que o efeito da existência de enchimento é traduzido pelo desaparecimento da percentagem de escoamento em curto-circuito, que caracteriza o modelo de escoamento do reactor LA;
- 7 – O efeito da existência de biomassa no escoamento hidráulico parece ser traduzido por um aumento do grau de mistura, em particular na diminuio da percentagem das zonas mortas existentes.

Sugere-se, em trabalhos futuros, que seja efectuado um estudo da variao do TRH com o objectivo de otimizar as condioes de operao dos diferentes reactores e também a determinao das equaoes dos modelos cinéticos que melhor caracterizam estes reactores.

Embora se tenha concluído que o enchimento *Bioflow 9*  o que suporta maiores cargas orgânicas volumétricas aplicadas,  importante determinar em que percentagem este enchimento deve

existir no reactor, calculando as percentagens de remoção de CQO em função da área total de biofilme existente.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA (American Public Health Association), (1995) Standard methods for the examination of water and wastewater, 19<sup>a</sup> edição, Washington DC, USA.

Airoldi G., Balsari P., Gioelli F. (2004) *Results of a survey carried out in Piedmont region winery on slurry characteristics and disposal methods*, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Specialised Conference on Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management, Faculty of Biology – University of Barcelona, 24-26 May, pp. 335-338.

Andreottola G., Nardelli P., Nardin F. (1998) *Demonstration plant experience of winery anaerobic treatment in a hybrid reactor*, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on wineries wastewater treatment, Bordeaux, France 5-7 May 1998, pp. 251-259.

Andreottola G.; Foladori P.; Ragazzi M.; Villa R. (2002) *Treatment of winery wastewater in a sequencing batch biofilm reactor*, Water Science and Technology, 45, 12, pp. 347-354.

Andreottola G.; Foladori P.; Ragazzi M.; Villa R. (2004) *Dairy wastewater treatment in a moving bed biofilm reactor*, Water Science and Technology, 45, 12, pp. 321-328.

Arroja L. (1993) Avaliação do comportamento do filtro anaeróbio horizontal, PhD, Universidade de Aveiro.

Bartra E., Fernandez R., Viaud M. N. (1998) *Conditions de colonisation sur un support plastique lors du traitement aérobie des effluents vinicoles*, Actes du 2<sup>ème</sup> Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles, Bordeaux (France), Cémagref Ed, pp. 279-286.

Beltran de Heredia J., Torregosa J., Dominguez J. R., Partido E. (2005) *Degradation of wine distillery wastewaters by the combination of aerobic biological treatment with chemical oxidation by Fenton's reagent*, Water Science and Technology, vol. 51, n° 1, pp. 167-174.

Bories A., Sire Y., Colin T. (2005) *Odorous compounds treatment of winery and distillery effluents during natural evaporation in ponds*, Water Science and Technology, vol. 51, n° 1, pp. 129-136.



Broch-Due A.; Andersen R.; Opheim B. (1997) *Treatment of integrated newsprint mill wastewater in moving bed biofilm reactors*, Water Science and Technology, 35, 2/3, pp. 173-180.

Brucculeri M., Bolzonella D., Battistoni P., Cecchi F. (2004) *Treatment of mixed municipal and winery wastewaters in a conventional activated sludge process: a case study*, 3<sup>rd</sup> International specialised conference on sustainable viticulture and winery wastes management, Barcelona 24-26 May 2004.

Collin T., Bories A., Sire Y., Perrin R. (2005) *Treatment and valorisation of winery wastewater by a new biophysical process (ECCF<sup>®</sup>)*, Water Science and Technology, vol. 51, n  1, pp. 99-106.

Cuenca M. A., Rodriguez E. C., Ghazi N. (2004) *Performance of an active biological contactor (ABC) treating winery wastewater*, 3<sup>rd</sup> International specialised conference on sustainable viticulture and winery wastes management, Barcelona 24-26 May 2004, pp. 159 – 166.

Duarte E.A., Martins M. B., Ghira J. P., Carvalho E. C., Spranger I., Costa S., Leandro M. C., Duarte J. M. (1998), *An integrated approach for assessing the environmental impacts of wineries in Portugal*, 2<sup> me</sup> Congrès International sur le traitement des effluents vinicoles, pp. 61-69, Bordeaux, France, 5-7 Mai 1998.

Duarte J. C., Mateus M., Eus bio A., Lageiro M., Moreira C., Ribeiro B., Ferreira A. (2004) *Aerobic biotreatment of winery and other agroindustrial effluents*, 3<sup>rd</sup> International specialised conference on sustainable viticulture and winery wastes management, Barcelona 24-26 May 2004, pp. 359-362.

Forgeat J. C., Ehlinger F. (1998) *The treatment of winery wastes by Degrémont: example of two activated sludge plants*, 2<sup> me</sup> Congrès International sur le traitement des effluents vinicoles, Bordeaux, France, 5-7 Mai 1998.

Houbron E., Torrijos M., Moletta R. (1998) *Application du procédé aux effluents vinicoles: resultats de trois années de suivi*, 2<sup> me</sup> Congrès International sur le traitement des effluents vinicoles, Bordeaux, France 5-7 Mai 1998, pp. 189-196.

Jahren Sigrun J.; Rintala Jukka A.; Odegaard Hallvard (2002) *Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions*, Water Research, 36, pp. 1067-1075.

Universidade de Aveiro

- Jourjon F., Arcanger P. (1998) *Caractérisation des flux d'effluents vinicoles – application aux caves angevines*, Actes du 2<sup>ème</sup> Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles, Bordeaux, France, Cémagref Ed., pp. 299-305.
- Kalyuzhnyi S. V., Gladchenko M. A., Sklyar V. I., Kizimenko Ye. S., Shcherbakov S. S. (2001) *Psychrophilic one- and two-step systems for pre-treatment of winery wastewater*, Water Science and Technology, vol. 44, n<sup>o</sup> 4, pp. 23-31.
- Keyser M., Witthuhn R. C., Ronquest L. –C., Britz T. J. (2003) *Treatment of winery effluent with upflow anaerobic blanket (UASB) – granular sludges enriched with Enterobacter sakazakii*, Biotechnology Letters, 25, pp. 1893-1898.
- Lazarova V., Manem J. (1994) *Advances in biofilm aerobic reactors ensuring effective biofilm activity control*, Water Science and Technology, 29, 10/11, pp. 319-327.
- Martins, Conceição Andrade (1990), *Memória do Vinho do Porto*, Instituto das Ciências Sociais, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa
- Mattoso, José ( direcção ) (1992), *História de Portugal*, 8 volumes, Círculo de Leitores, Lisboa.
- Metcalf & Eddy (2003) *Wastewater Engineering – treatment, disposal, reuse*, McGraw-Hill International Editions, 3<sup>rd</sup> Edition.
- Moletta R. (2005) *Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion*, Water Science and Technology, vol. 51, n<sup>o</sup> 1, pp 137-144.
- Muller D. (1998) *Treatment of winery wastewater using a UASB approaches: capability and efficiency*, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on wineries wastewater treatment, Bordeaux, France 5-7 May 1998, pp. 235-242.

Navarro P., Sarasa J., Sierra D., Esteban S., Ovelleiro J.L. (2005) *Degradation of wine industry wastewaters by photocatalytic advanced oxidation*, Water Science and Technology, vol. 51, n° 1, pp. 113-120.

Odegaard H.; B.Rusten; T.Westrum (1994) *A new moving bed biofilm reactor - applications and results*, Water Science and Technology, 29, 10/11, pp. 157-165.

Pastorelli G.; Andreottola G.; Canziani R.; Fraja Frangipane E.; Pascalis F.; Gurrieri G.; Rozzi A.(1997) *Pilot-plant experiments with moving-bed biofilm reactors*, Water Science and Technology, 36, 1, pp. 43-50.

Petrucchioli M., Duarte J. C., Eusébio A., Federici F. (2002) *Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor*, Process Biochemistry, n° 37, pp. 821-829.

Picot B., Cabanis J. C., Bouet L., Francia M. (1998) *Traitement des effluents vinicoles par boues actives multiétages. Bilan de fonctionnement dans deux caves du sud de la France après 2 ans de fonctionnement*, 2<sup>ème</sup> Congrès International sur le traitement des effluents vinicoles, Bordeaux, France 5-7 Mai 1998.

Pirra A., (2005) Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da Região Demarcada do Douro, PhD, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

Pirra A., Louro M., Arroja L., Capela I. (2004a) Monitorização qualitativa e quantitativa da carga poluente das adegas da Região Demarcada do Douro, 8<sup>a</sup> Conferência Nacional de Ambiente, Lisboa 27-29 de Outubro de 2004, 12 pp.

Pirra A., Arroja L., Capela I. (2004b) *Winery effluents treatment using SBR technology*, 3<sup>rd</sup> International specialised conference on sustainable viticulture and winery wastes management, Barcelona 24-26 May 2004, pp. 167-174.

Pirra A.; Arroja L., Capela I. (2003). Estudos de tratabilidade aeróbia de efluentes vinícolas na Região Demarcada do Douro. Comunicação apresentada no 1º Simpósio Nacional de Eng<sup>a</sup> Rural "Tecnologia, Ambiente e Sociedade". Instituto Superior de Agronomia, 13 e 14 de Novembro, Lisboa. 12 pp.

Racault Y., Cornet D., Vedrenne J. (1998) *Application du traitement biologique aérobie double étage aux*  
Universidade de Aveiro

*effluents vinicoles: evaluation de deux procédés lors des vendages en Bordelais*, 2<sup>ème</sup> Congrès International sur le traitement des effluents vinicoles, Bordeaux, France 5-7 Mai 1998.

Ruiz C., Torrijos M., Sousbie P., Lebrato-Martinez J., Moletta R., Delgenes J. P. (2002) *Treatment of winery wastewater by anaerobic sequencing batch reactor*, Water Science and Technology, vol. 45, n° 10, pp 219-224.

Rusten Bjorn; Kolkinn Odd; Odegaard Hallvard (1997) *Moving bed biofilm reactors and chemical precipitation for high efficiency treatment of wastewater from small communities*, Water Science and Technology, 35, 6, pp. 71-79.

Rusten Bjorn; McCoy Mike; Proctor Robert; Siljudalen Jon G. (1998) *The innovative moving bed biofilm reactor/solids contact reaeration process for secondary treatment of municipal wastewater*, Water Environment Research, 70, 5, pp. 1083-1089.

Salvador J. A. (2003), Os Autores dos Grandes Vinhos Portugueses, Edições Afrontamento Lda, Lisboa

Sokól Włodzimierz; Korpál Wojciech (2004) *Determination of the optimal operational parameters for a three-phase fluidised bed bioreactor with a light biomass support when used treatment of phenolic wastewaters*, Biochemical Engineering Journal, 20, pp. 49-56.

Tebbutt T. H. Y. (1982) *Principles of water quality control*, 3<sup>rd</sup> Edition (Revised and Enlarged), University of Birmingham UK, Pergamon Press.

Torrijos M., Moletta R. (1997) *Winery wastewater depollution by sequencing batch reactor*, Water Science and Technology, vol. 35, n° 1, pp. 249-257.

Torrijos M., Moletta R. (1998) *Traitement des effluents vinicoles par un bassin de méthanisation à garnissage*, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on wineries wastewater treatment, Bordeaux, France 5-7 May 1998, pp. 243-250.

Torrijos M., Moletta R., Delgenes J. P. (2004) *Treatment of winery effluent in sequencing batch reactors (SBR)*, 3<sup>rd</sup> International specialised conference on sustainable viticulture and winery wastes management, Barcelona 24-26 May 2004, pp. 393-404.

Vlyssides A. G., Barampouti E. M., Mai S. (2005), *Wastewater characteristics from Greek wineries and distilleries*, Water Science and Technology, vol. 51, n° 1, pp 53-60.

Wen C. Y., Fan L. T. (1975) *Models for Flow Systems and Chemical Reactors*, Marcel Dekker Inc., New York.

### **Sites Consultados:**

<http://historiaaberta.com.sapo.pt> (Fevereiro de 2005)

<http://www.ivv.min-agricultura.pt> (Setembro de 2005)

[www.dourowine.com](http://www.dourowine.com) (Setembro de 2005)

[www.e-mercatura.net](http://www.e-mercatura.net) (Fevereiro de 2005)

[www.ivdp.pt](http://www.ivdp.pt) (Setembro de 2005)